

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**Propriedades Estruturais e Magnéticas de  
Compostos Tetragonais do Tipo  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$ ,  
onde  $A$  e  $B$  são Metais de Transição  $3d$ .**

**Samuel Rodrigues de Oliveira Neto**

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Alberto dos Santos apresentada no Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre  
Setembro - 2008

*À minha esposa Débora e  
ao meu filho Victor Gabriel.*

# Agradecimento

Quero expressar os meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha pela sua orientação e disposição sempre quando eu precisei, pelo seu apoio e sua serenidade que me transmitia e me inspirava a transpor as dificuldades que enfrentei durante este trabalho. Nunca me senti sozinho nesta luta.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Carlos Alberto dos Santos por me acolher no Instituto e confiar na minha capacidade ao passar para as minhas mãos a responsabilidade de continuar um trabalho de grande importância do grupo e contribuir para o seu crescimento. Obrigado pelo desafio.

Ao Prof. Dr. Olivier Isnard pela sua paciência e boa vontade em compartilhar comigo um pouco do seu conhecimento sobre difração de nêutrons e discutir os resultados, além do seu impressionante acolhimento em Grenoble, me provendo de todo o auxílio profissional e, principalmente, à minha família nas primeiras semanas em Grenoble.

Ao Prof. Dr. Miguel Ângelo Gusmão por seu suporte e disponibilidade nas discussões, nos norteando com seu conhecimento e experiência.

A Éder Júlio Kinast, que me revelou os segredos do refinamento Rietveld tanto para difração de raios-X como para difração de nêutrons.

Ao saudoso amigo Volmir Antoniette, que me presenteou não só ao me ensinar passo a passo todos os procedimentos experimentais de elaboração de amostras de alta qualidade, como também de momentos agradáveis e inesquecíveis com seu bom humor. O que seria deste trabalho sem a sua ajuda? Com esta equipe, eu não poderia fazer menos do que fiz.

Também quero agradecer muito ao Prof. Dr. Jacob Schaf e ao Prof. Dr. Altair Sória Pereira pelo auxílio que me deram em seus laboratórios. Aos técnicos Luís César Scheneider e Danilo Moura Nunes, a dupla dinâmica que nunca me deixou na mão por várias vezes; e ao Sr. Otelo José Machado pelas medidas de DRX.

Aos amigos Alex e Nice, que me acolheram em sua casa quando eu realmente precisei, e a Márcio e Célia pela companhia e convivência agradável nos finais de semana.

Aos meus amigos-irmãos Alan e João Thiago, onde a sinceridade e a tremenda disposição para o que der e vier entre nós três sempre existiu. Uma verdadeira amizade!

À Débora, que foi uma verdadeira guerreira ao meu lado, suportando com firmeza a responsabilidade do papel de esposa, de dona-de-casa, de mãe do recém-nascido e serelepe Vitinho e de estudante de Mestrado. Tudo isso no meio do frio e com 100 % de aproveitamento. Como diz Erasmo Carlos: “Sou forte, mas não chego aos seus pés...”

# Resumo

A família trirutilo dos compostos  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$ , onde  $A, B = Fe, Co$  ou  $Ni$ , foi investigada por medidas de difração de raios-X (DRX), susceptibilidade magnética ( $\chi(T)$ ), magnetização ( $M(H)$ ), difração de nêutrons (DN) e algumas medidas de espectroscopia Mössbauer (EM). O refinamento dos difratogramas de raios-X mostra que as amostras estão bem cristalizadas e homogêneas, e que o sistema é uma solução sólida obedecendo a lei de Vegard para toda faixa de substituição  $A \leftrightarrow B$ . Curvas de susceptibilidade magnética exibem comportamentos típicos de sistemas de baixa dimensionalidade com um máximo alargado devido às correlações de curto alcance. As medidas de difração de nêutrons revelam estruturas magnéticas com dois vetores de propagação  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})'$  e  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  para  $FeTa_2O_6$ ;  $(\mp\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  para  $NiTa_2O_6$ ; e  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  para  $CoTa_2O_6$ . Para os compostos do tipo  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  foram observadas 4 configurações magnéticas distintas, enquanto que para o composto  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  foram encontradas apenas 3 configurações distintas. Em todos os 3 sistemas, há uma estrutura magnética em comum:  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  que persiste no intervalo  $0,24 \leq x \leq 0,6$  para o primeiro;  $0,57 \leq x \leq 0,98$  para o segundo; e  $0,01 \leq x \leq 0,46$  para o último. O diagrama de fases magnéticas apresenta indícios de bicriticalidade em  $x = 0,15$ ;  $0,24$  a  $0,27$ ;  $0,60$  para os óxidos com Fe/Ni;  $x = 0,20$ ;  $0,57$ ;  $0,58$ ;  $0,98$  para aqueles com Co/Ni; e em  $x = 0,01$  e  $0,46$  para aqueles da família Fe/Co. Esse comportamento de bicriticalidade magnética, que se manifesta pela coexistência de fases magnéticas, é interpretado como sendo induzido pelas competições entre as anisotropias das diferentes fases presentes nesses sistemas.

# Abstract

The trirutile family  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$ , where  $A, B = Fe, Co$  or  $Ni$ , have been investigated by X-ray diffraction (XRD), magnetic susceptibility ( $\chi(T)$ ), magnetization ( $M(H)$ ), neutron diffraction (ND) and some Mössbauer Spectroscopy (MS) measurements. X-ray diffraction refinement shows that the samples are well crystallized and homogeneous, and that the systems are a solid solution obeying the Vegard's law in the whole range of  $A \leftrightarrow B$  substitution. Magnetic susceptibility curves exhibit typical signatures of low-dimensional systems, with broadened maxima due to short range correlations. The neutron-diffraction measurements reveal magnetic structures with double propagation vectors  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  for  $FeTa_2O_6$ ;  $(\mp\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  for  $NiTa_2O_6$ ; and  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  for  $CoTa_2O_6$ . For  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  and  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  systems, four distinct magnetic configurations had been observed, whereas for  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  three distinct configurations have been observed. In all the three systems, there is one magnetic structure in common:  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  that persists in  $0,24 \leq x \leq 0,6$  for the first one; in  $0,57 \leq x \leq 0,98$  for the second; and in  $0,01 \leq x \leq 0,46$  for the last one. The phase diagram indicates bicritical behavior at  $x = 0.15$ , from 0.24 to 0.27, 0.60 for Fe/Ni oxides;  $x = 0.20, 0.57, 0.58, 0.98$  for Co/Ni ones; and at  $x = 0.01$  and 0.46 for the family Fe/Co. This behaviour, which is manifested by magnetic phases coexistence, is interpreted as being induced by competitions between the different anisotropies of the magnetic phases present in these systems.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão da literatura</b>	<b>5</b>
2.1	Magnetismo de baixa dimensionalidade . . . . .	5
2.2	Anisotropia magnetocristalina . . . . .	10
2.3	Propriedades estruturais da família $AB_2O_6$ . . . . .	14
2.4	Propriedades Magnéticas de $MTa_2O_6$ ( $M = Fe, Co, Ni$ ) . . . . .	17
2.5	Bicriticalidade em $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>31</b>
3.1	Preparação das Amostras . . . . .	31
3.2	Difração de pó . . . . .	32
3.2.1	Fundamentos gerais . . . . .	32
3.2.2	Tratamento de dados - O método Rietveld . . . . .	32
3.2.2.1	Refinamento de estruturas magnéticas . . . . .	34
3.2.2.2	Ajuste de DRX e DN . . . . .	37
3.2.3	O programa FullProf . . . . .	38
3.2.4	Difração de Raios-X . . . . .	39
3.2.5	Difração de Nêutrons . . . . .	41
3.2.5.1	Produção de nêutrons . . . . .	41
3.2.5.2	Difratômetro de dois eixos . . . . .	42
3.2.6	Comparação entre as técnicas DRX e DN . . . . .	44
3.3	Medidas Magnéticas . . . . .	45
3.3.1	Magnetômetro de SQUID . . . . .	45
3.3.2	Magnetômetro de Extração . . . . .	47
3.4	Modelo de Heisenberg 2D . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>53</b>
4.1	Difração de Raio-X . . . . .	53
4.2	Caracterização Magnética: Difração de Nêutrons e Susceptibilidade Magnética . . . . .	55

4.2.1	A série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	55
4.2.1.1	Configuração magnética das amostras $x = 1,00$ ; $x = 0,90$ ; $x = 0,80$ e $x = 0,65$ . . . . .	64
4.2.1.2	Configuração magnética das amostras $x = 0,55$ ; $x = 0,50$ ; $x = 0,40$ e $x = 0,30$ . . . . .	67
4.2.1.3	Configuração magnética da amostra $x = 0,22$ e $x = 0,20$ .	69
4.2.1.4	Configuração magnética das amostras $x = 0,05$ e $x = 0,00$	73
4.2.1.5	Configurações magnéticas das amostras $x = 0,60$ ; $x =$ $0,27$ ; $x = 0,24$ e $x = 0,15$ . . . . .	75
4.2.1.6	Aspectos gerais da série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	82
4.2.2	A série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	85
4.2.2.1	Configuração magnética da amostra $x = 1,00$ ( $CoTa_2O_6$ ) .	91
4.2.2.2	Configuração magnética das amostras $x = 0,97$ ; $x = 0,95$ ; $x = 0,90$ ; $x = 0,80$ ; $x = 0,65$ e $x = 0,60$ . . . . .	95
4.2.2.3	Configuração magnética das amostras $x = 0,54$ ; $x = 0,47$ e $x = 0,40$ . . . . .	96
4.2.2.4	Configuração magnética da amostra $x = 0,00$ ( $NiTa_2O_6$ ) .	96
4.2.2.5	Configuração magnética das amostras $x = 0,98$ ; $x = 0,58$ ; $x = 0,57$ e $x = 0,20$ . . . . .	100
4.2.2.6	Aspectos gerais da série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	103
4.3	Medidas complementares de configurações magnéticas para a série $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ - DN para as amostras $x = 0,04$ ; $x = 0,02$ e $x = 0,01$ . . . . .	109
4.4	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	111
4.5	Bicriticalidade e separação de fases magnéticas . . . . .	113
4.6	Divergências com a literatura . . . . .	114

## 5 Conclusões e Perspectivas

# Lista de Figuras

2.1	Estrutura do $K_2NiF_4$ (grupo espacial $I4/mmm$ ). As esferas verdes representam os átomos de flúor, as esferas azuis representam os de níquel e as vermelhas representam os de potássio. As setas representam as orientações dos momentos magnéticos de spin do níquel ( <i>spin up</i> ou <i>spin down</i> ). . . . .	9
2.2	Ilustração da quebra de degenerescência dos orbitais $p$ por um campo cristalino de um átomo hipotético bidimensional. Em (a) temos os orbitais para um átomo livre; em (b), sob a ação de um campo cristalino, o orbital ao longo do eixo $y$ reduz sua energia, enquanto que aquele ao longo de $x$ tem energia aumentada e em (c), o esquema do desdobramento dos níveis de energia. . . . .	10
2.3	Orbitais $d$ do tipo $xy$ no campo elétrico cristalino criado por cargas pontuais.	11
2.4	Diagrama esquemático das interações spin-órbita-rede. . . . .	11
2.5	Representação esquemática de $\chi_{\perp}$ e $\chi_{\parallel}$ em baixas temperaturas para um antiferromagneto. . . . .	12
2.6	Representação esquemática da configuração de spins de um antiferromagnético para (a) $H = 0$ ou $H < H_{critico}$ ; (b) <i>spin flop</i> e (c) transição metamagnética ( <i>spin flip</i> ). . . . .	13
2.7	Representação esquemática das curvas de magnetização de um monocristal antiferromagnético em temperatura abaixo da $T_N$ com ( $\alpha$ ) fraca anisotropia e ( $\beta$ ) forte anisotropia magnetocristalina. As curvas (a) representam o comportamento da magnetização para $\vec{H} \perp D$ ; enquanto que as curvas (b) representam para $\vec{H} \parallel D$ . . . . .	13
2.8	Estruturas cristalinas do (a) rutilo e (b) trirutilo $AB_2O_6$ . . . . .	15
2.9	Ilustração da superestrutura $AB_2O_6$ como o empilhamento de três estruturas do tipo $MO_2$ . . . . .	16
2.10	Octaedros de oxigênio formados em torno dos sítios $A$ da célula do trirutilo $AB_2O_6$ projetada nos planos (a) $ac$ e (b) $ab$ . . . . .	17
2.11	Curvas de susceptibilidade magnética dos compostos $FeTa_2O_6$ , $CoTa_2O_6$ e $NiTa_2O_6$ , sob a aplicação de um campo de 8,2 kOe, 5,4 kOe e 8,2 kOe, respectivamente [41]. . . . .	18

2.12	Curvas $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ com o pico da anomalia tipo $\lambda$ em $T_N = 8,0 \pm 0,1$ K para $FeTa_2O_6$ [40], $T_N = 6,63 \pm 0,05$ K para $CoTa_2O_6$ e $T_N = 10,3 \pm 0,2$ K para $NiTa_2O_6$ [2], respectivamente. . . . .	19
2.13	Susceptibilidade magnética de $FeTa_2O_6$ sob o campo de 1 kOe nas direções [110] e [001] [40]. . . . .	20
2.14	Contribuições magnéticas $C_m$ do calor específico experimentais (círculos) e ajustes (linhas) para $FeTa_2O_6$ , $CoTa_2O_6$ e $NiTa_2O_6$ , respectivamente [43].	21
2.15	Plano basal (001) de quatro células unitárias de $FeTa_2O_6$ ilustrando os caminhos de troca intra-plano para os primeiros (linha contínua) e segundos (linhas pontilhadas e tracejadas) vizinhos. As setas indicam as direções e sentidos dos momentos magnéticos [40]. . . . .	22
2.16	Curva de $\chi(T)$ do $FeTa_2O_6$ (círculo) ajustada por Eicher et al. [5] (símbolos “+”), e por Muraoka et al. [15] (linha cheia). . . . .	23
2.17	Modelos (a) I ( $2a, b, 2c$ ) e (b) II ( $2a, 2b, 2c$ ) para estrutura magnética do $FeTa_2O_6$ propostos por Eicher et al. [5]. Aparecem ilustrados somente os íons de $Fe^{2+}$ localizados nos vértices (íons escuros) e nos centros (íons claros). Em (c) (d) são ilustradas as representações 2D dos dois primeiros planos atômicos das estruturas. . . . .	25
2.18	Espectros Mössbauer para o $FeTa_2O_6$ , obtidos por Zawislak et al. [6] nas temperaturas indicadas. . . . .	26
2.19	Simulações de espectros de Mössbauer feitos por Eicher et al. [5] para os casos quando (a) $\theta = 0^0$ e $\phi = 0^0$ ; e (b) $\theta = 90^0$ e $\phi = 0^0$ . . . . .	26
2.20	Modelo proposto por Reimers et al. [3] para a estrutura magnética do $CoTa_2O_6$ . Aparecem ilustrados apenas os íons $Co^{2+}$ . . . . .	27
2.21	Representação esquemática dos arranjos de spins no plano tetragonal $ab$ para $NiTa_2O_6$ . As linhas pontilhadas indicam uma possível escolha para a célula magnética unitária. . . . .	28
2.22	Difração de Nêutrons tomadas em 1,6 K para amostras próximas ao ponto bicrítico para o sistema $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ [9, 10]. . . . .	29
2.23	Diagrama de fases $T_N \times x$ para o sistema $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ [9, 10]. . . . .	30
2.24	Variação da intensidade dos momentos magnéticos nos sítios $Fe^{2+}/Co^{2+}$ obtidos a partir de DN a 1,6 K, e dos momentos magnéticos efetivos em altas temperaturas obtidos a partir das medidas de $\chi(T)$ para o sistema $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ [10]. . . . .	30
3.1	Representação esquemática para indexação das reflexões magnéticas na DN.	35
3.2	Definição de $M_j^\perp$ . . . . .	37
3.3	Representação esquemática da DRX incidente sobre uma família de planos cristalinos. . . . .	40

3.4	Esquema do difratômetro D1B do ILL. . . . .	43
3.5	Esquema de um interferômetro de SQUID. . . . .	46
3.6	Vara de medidas e estrutura do criostato com os componentes magnéticos. Na figura <i>A</i> : (1) cana; (2) rotador da cana; (3) transporte da amostra; (4) sonda; (5) sensor do nível do hélio líquido; (6) solenóide; (7) impedância e (8) cápsula de SQUID. Na figura <i>B</i> : (1) câmara da amostra; (2) espaço da amostra; (3) folha isotérmica com aquecedor; (4) região de isolamento térmico; (5) parede de vácuo interno; (6) superisolamento; (7) parede de vácuo externo; (8) amostra; (9) parede interna da bobina supercondutora; (10) fio supercondutor multifilamentar; (11) parede externa da bobina e (12) culote. . . . .	48
3.7	Detalhe esquemático do criostato de extração. . . . .	49
3.8	Eixos cristalográficos de simetria e eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico para os octaedros $FeO_6$ localizados (a) nos vértices, e (b) nos centros. . . . .	51
4.1	Refinamento estrutural do difratograma DRX do $FeTa_2O_6$ . . . . .	54
4.2	Variação do volume da célula unitária para os compostos $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ e $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	55
4.3	Susceptibilidade magnética para algumas amostras de $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	56
4.4	Diagrama de fase $T_N \times x$ . . . . .	57
4.5	Curvas de medidas de magnetização para a amostra $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$ . . . . .	58
4.6	Lei de Curie-Weiss aplicada aos pontos de susceptibilidade magnética . . . . .	59
4.7	Refinamento do difratograma de nêutrons para $Fe_{0,05}Ni_{0,95}Ta_2O_6$ a (a) 1,8 K e (b) 18 K. . . . .	61
4.8	Difratograma de nêutrons das fases magnéticas do sistema $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ a 1,8 K. A contribuição cristalográfica (difratograma DN a 18 K) foi subtraída. . . . .	62
4.9	Rampa de temperatura dos difratogramas de nêutrons (contribuição magnética) de 2,7 K a 6,4 K para $Fe_{0,55}Ni_{0,45}Ta_2O_6$ . . . . .	63
4.10	Variação do volume da célula unitária à 1,8 K, representada por quadrados pretos e 18 K, representadas por círculos brancos. . . . .	64
4.11	Refinamento estrutural e magnético da amostra $FeTa_2O_6$ a 1,6 K, indexado com os vetores de propagação $\vec{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $\vec{k}'_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . . . . .	65
4.12	Configuração magnética dos vetores de propagação $\vec{k}_1$ e $\vec{k}'_1$ . . . . .	65
4.13	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $FeTa_2O_6$ ; (b) $Fe_{0,90}Ni_{0,10}Ta_2O_6$ ; (c) $Fe_{0,80}Ni_{0,20}Ta_2O_6$ e (d) $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	66
4.14	Refinamento estrutural e magnético da amostra $Fe_{0,40}Ni_{0,60}Ta_2O_6$ a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação $\vec{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ e $\vec{k}'_2 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ . . . . .	67

4.15	Configuração magnética dos vetores de propagação $\vec{k}_2$ e $\vec{k}_2'$ . . . . .	68
4.16	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $x = 0,55$ ; (b) $x = 0,50$ ; (c) $x = 0,40$ e (d) $x = 0,30$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	69
4.17	Refinamento estrutural e magnético da amostra $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$ a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação $\vec{k}_3 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ e $\vec{k}_3' = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ . . . . .	70
4.18	Configuração magnética dos vetores de propagação $\vec{k}_3$ e $\vec{k}_3'$ . . . . .	71
4.19	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $x = 0,22$ e (b) $x = 0,20$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	72
4.20	Detalhe da susceptibilidade magnética para a amostra $Fe_{0,22}Ni_{0,78}Ta_2O_6$ com análise do ponto de inflexão em $T = 7,6$ K. No canto superior esquerdo, a inflexão é confirmada através do cálculo de $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ . . . . .	72
4.21	Configuração magnética dos vetores de propagação $\vec{k}_4$ e $\vec{k}_4'$ . . . . .	74
4.22	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $x = 0,05$ e (b) $NiTa_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	74
4.23	Refinamento estrutural e magnético das amostras a) $Fe_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$ e b) $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ a 1,8 K. . . . .	76
4.24	Detalhe das reflexões magnéticas no difratograma de nêutrons para (a) $x = 0,27$ ; (b) $x = 0,24$ em 4 e 1,8 K e para $x = 0,20$ em 1,8 K. . . . .	77
4.25	Detalhe das reflexões magnéticas no difratograma de nêutrons para a amostra $x = 0,15$ em 4, 8 e 20 K. . . . .	79
4.26	Representação esquemática da região de coexistência magnética para a amostra $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ . . . . .	80
4.27	Susceptibilidade magnética da amostra $Fe_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	80
4.28	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $x = 0,27$ e (b) $x = 0,24$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	81
4.29	Susceptibilidade magnética da amostra $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ , com as linhas cheias representando os ajustes (a) aceitável e (b) discrepante. . . . .	81
4.30	Intensidade dos momentos magnéticos obtidos a partir de DN e dos momentos magnéticos efetivos obtidos a partir das medidas de susceptibilidade magnética para a série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	83
4.31	Variação dos parâmetros $J_1$ , $J_2$ , $\alpha$ e $D$ para o sistema $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . As linhas tracejadas indicam as concentrações que foram observadas coexistências de fases magnéticas. . . . .	84
4.32	Curvas $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ para algumas amostras do sistema $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	86
4.33	Susceptibilidade magnética para algumas amostras de $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	87
4.34	Diagrama de fase $T_N \times x$ para o sistema $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	88
4.35	Lei de Curie-Weiss aplicada aos pontos de susceptibilidade magnética . . . . .	89

4.36	Curvas de medidas de magnetização para a amostra $Co_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$ . . .	89
4.37	Refinamento do difratograma de nêutrons para $x = 0,80$ a (a) 1,8 K e (b) 18 K. . . . .	90
4.38	Contribuições magnéticas do difratograma de nêutrons das fases magnéticas da série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	92
4.39	Rampa dos difratogramas de nêutrons de para $Co_{0,40}Ni_{0,60}Ta_2O_6$ . . . . .	93
4.40	Refinamento estrutural e magnético da amostra $CoTa_2O_6$ a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação $\vec{k}_1 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $\vec{k}'_1 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . . . . .	94
4.41	Estrutura magnética da amostra $CoTa_2O_6$ indexada com os vetores de propagação $\vec{k}_1$ e $\vec{k}'_1$ . . . . .	95
4.42	Susceptibilidade magnética da amostra $CoTa_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	96
4.43	Susceptibilidade magnética das amostras da série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ : (a) $x = 0,97$ ; (b) $x = 0,95$ ; (c) $x = 0,90$ ; (d) $x = 0,80$ ; (e) $x = 0,65$ e (f) $x = 0,60$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	97
4.44	Refinamento estrutural e magnético da amostra $Co_{0,54}Ni_{0,46}Ta_2O_6$ a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação $\vec{k}_3 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ e $\vec{k}'_3 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ . . . . .	98
4.45	Configuração magnética dos vetores de propagação $\vec{k}_3$ e $\vec{k}'_3$ . . . . .	98
4.46	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $x = 0,54$ ; (b) $x = 0,47$ e (c) $x = 0,40$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	99
4.47	Refinamento estrutural e magnético das amostras a) $Co_{0,98}Ni_{0,02}Ta_2O_6$ e b) $Co_{0,58}Ni_{0,42}Ta_2O_6$ a 1,8 K. . . . .	101
4.48	Refinamento estrutural e magnético das amostras a) $Co_{0,57}Ni_{0,43}Ta_2O_6$ e b) $Co_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$ a 1,8 K. . . . .	102
4.49	Susceptibilidade magnética das amostras (a) $x = 0,98$ ; (b) $x = 0,58$ ; (c) $x = 0,57$ e (d) $x = 0,20$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg. . . . .	104
4.50	Detalhes das curvas da susceptibilidade magnética e de $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ para $x = 0,20$ . . . . .	104
4.51	Intensidade dos momentos magnéticos em função da temperatura para $Co_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$ . As linhas tracejadas são guias dos olhos para ilustrar o comportamento das variações dos momentos magnéticos de cada fase. . . . .	105
4.52	Intensidade dos momentos magnéticos obtidos a partir de DN e dos momentos magnéticos efetivos obtidos a partir das medidas de susceptibilidade magnética para o sistema $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . A linha unindo os pontos é um guia e as linhas pontilhadas verticais indicam as regiões de coexistência magnética. . . . .	106
4.53	Variação dos parâmetros $J_1$ , $J_2$ , $\alpha$ e $D$ para o sistema $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . As linhas pontilhadas verticais indicam as regiões coexistência magnética. . . . .	108

- 4.54 Curvas  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  para algumas amostras do sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . . 109
- 4.55 Difratoograma de nêutrons de  $x = 0,04; 0,02; 0,01$  e  $0,00$  para a série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . . 111
- 4.56 Espectros Mössbauer do sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  para  $x =$  (a)  $0,20$ ; (b) e (d)  $0,46$  e (c)  $0,80$ . . . . . 112
- 4.57 Espectros Mössbauer do sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  para  $x =$  (a)  $0,20$ ; (b)  $0,50$  e (c)  $0,80$ , para  $T = 2, 1 K$ . . . . . 113
- 4.58 Diagrama das fases magnéticas para as séries  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$ , com  $A, B = Fe, Co$  e  $Ni$ . Na figura de cima, cada vértice do triângulo representa um íon no sítio  $A/B$ , e as setas paralelas aos lados do triângulo indicam o sentido em que o valor de  $x$  cresce. Na figura de baixo, as subdivisões demarcam os intervalos em que cada fase foi observada relacionada aos parâmetros de rede  $a$ . As estruturas magnéticas numeradas acima são discriminadas pelos seus vetores de propagação magnética da seguinte forma: (1)  $\rightarrow (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) + (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ; (2)  $\rightarrow (\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ ; (3)  $\rightarrow (\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ; (4)  $\rightarrow (\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ ; (5)  $\rightarrow (\mp \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$  e (6)  $\rightarrow (\mp \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ . . . . . 115
- 4.59 Refinamento Rietveld para os modelos propostos de Ehrenberg et al. e deste trabalho. As linhas verticais tracejadas são guias dos olhos para salientar as posições dos picos magnéticos. . . . . 117

# Lista de Tabelas

2.1	Distribuição eletrônica na banda $d$ e magnetização de saturação dos elementos $Fe$ , $Co$ e $Ni$ . . . . .	8
2.2	Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura tetragonal. . . . .	14
2.3	Propriedades cristalográficas de alguns compostos com a fórmula $AB_2O_6$ . . . . .	15
2.4	Propriedades magnéticas de alguns compostos com a fórmula $AB_2O_6$ . . . . .	16
2.5	Dados de medidas de susceptibilidade magnética e parâmetros de Curie-Weiss para $MTa_2O_6$ ( $M = Fe, Co, Ni$ ). . . . .	18
2.6	Valores da entropia calculada pela eq. 2.7, do spin e das constantes de troca de cada composto $ATa_2O_6$ obtidas através do modelo de Ising [43]. . . . .	21
3.1	Propriedades físicas do nêutron . . . . .	41
4.1	Dados cristalográficos do composto $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	54
4.2	Dados cristalográficos do composto $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	54
4.3	Valores obtidos a partir da Lei de Curie-Weiss para a série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	59
4.4	Cadeias ferromagnéticas (FM) ou antiferromagnéticas (AFM) das estruturas magnéticas indexadas pelos vetores de propagação $\vec{k}_2$ e $\vec{k}_2'$ , e $\vec{k}_3$ e $\vec{k}_3'$ nas direções $[110]$ e $[\bar{1}10]$ nos planos $z = 0$ (spins orientados na direção $[\bar{1}10]$ ) e $z = \frac{1}{2}$ (spins orientados na direção $[110]$ ). . . . .	71
4.5	Momentos magnéticos $\mu_2$ e $\mu_3$ para as amostras $x = 0,24$ e $x = 0,27$ em 4 e 1,8 K. . . . .	78
4.6	Momentos magnéticos $\mu_3$ e $\mu_4$ para a amostra $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ em 8, 4 e 1,8 K. . . . .	78
4.7	Parâmetros obtidos a partir os ajustes das curvas de $\chi(T)$ . . . . .	84
4.8	Temperaturas de Néel, temperaturas dos máximos das susceptibilidades e o cálculo da razão $T_N/T(\chi_{max})$ para a série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	86
4.9	Valores obtidos a partir da Lei de Curie-Weiss para a série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	91
4.10	Cadeias ferromagnéticas (FM) ou antiferromagnéticas (AFM) das estruturas magnéticas indexadas pelos vetores de propagação $\vec{k}_3$ e $\vec{k}_3'$ , e $\vec{k}_4$ e $\vec{k}_4'$ nas direções $[110]$ e $[\bar{1}10]$ nos planos $z = 0$ (spins orientados na direção $[\bar{1}10]$ ) e $z = \frac{1}{2}$ (spins orientados na direção $[110]$ ). . . . .	100

4.11	Parâmetros obtidos a partir os ajustes das curvas de $\chi(T)$ para a série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	107
4.12	Temperaturas de Néel, temperaturas dos máximos das susceptibilidades e o cálculo da razão $T_N/T(\chi_{mx})$ para a série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	110
4.13	Momentos magnéticos $\mu_1$ e $\mu_2$ para amostras com $x = 0,04; 0,02; 0,01$ e $0,00$ da série $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ em 1,8 K. . . . .	111

# Capítulo 1

## Introdução

Sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade têm atraído bastante interesse em pesquisas experimentais e teóricas. Neste contexto, o composto antiferromagnético  $K_2NiF_4$  tem sido objeto de uma enorme quantidade de publicações nas décadas de 1960 e 1970 [1]. Este composto tetragonal de corpo centrado apresenta propriedades consideradas assinatura de sistemas bidimensionais, como o alargamento da curva de susceptibilidade magnética, em seu ponto máximo, e um decaimento suave na região paramagnética. Em temperaturas abaixo deste máximo, uma sutil inflexão é observada [2, 3]. O máximo alargado é um indicativo de correlações de curto alcance, enquanto o ponto de inflexão é associado com ordem de longo alcance, como indicado pelas medidas de calor específico. A diferença entre a susceptibilidade máxima e o ponto de inflexão é pequena em sistemas tridimensionais e grande nos bidimensionais [4].

Compostos tetragonais de composição  $MTa_2O_6$ , onde  $M = Fe, Co$  ou  $Ni$ , cristalizam na estrutura trirutilo com o grupo espacial  $P4_2/mnm$  (136) com íons  $M^{2+}$  nas posições Wyckoff  $2a$   $((0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}))$  e íons  $Ta^{5+}$  em  $4e$   $((0, 0, \pm z), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm z))$ . Nestes óxidos, a sub-rede  $M$ , formada pelos cátions de metal de transição  $3d$ , tem a mesma simetria da sub-rede do  $Ni$  em  $K_2NiF_4$ , considerado padrão para o modelo de Heisenberg bidimensional para um antiferromagneto [1]. Esta observação motivou investigações acerca da existência de comportamento magnético de baixa dimensionalidade nos compostos  $MTa_2O_6$ . Os resultados de susceptibilidade magnética [2, 5, 6, 7] de  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$  sugerem um ordenamento antiferromagnético com um máximo largo em torno de 15 K para  $FeTa_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$ , e em torno de 25 K para  $NiTa_2O_6$ . Para  $FeTa_2O_6$ , medidas de calor específico mostram uma transição em 8,5 K [5, 7]. A função  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ , que representa a componente magnética do calor específico [4], mostra picos acentuados em torno de 8,5 K, 6,6 K e 10,3 K para  $FeTa_2O_6$  [5, 7],  $CoTa_2O_6$  [2] e  $NiTa_2O_6$  [2], respectivamente. Estes dados indicam correlações de curto-alcance acima da temperatura de transição e ordenamento de longo alcance abaixo desta temperatura, um comportamento tipicamente bidimensional.

Apesar dos três compostos supracitados terem as mesmas estruturas cristalinas e de

vários trabalhos confirmarem o caráter bidimensional, eles apresentam estruturas magnéticas distintas [5, 8, 3]. Assim, possibilidades de efeitos de competições de anisotropia magnética através de misturas aleatórias destes óxidos poderão ser observadas.

Em seu trabalho de doutoramento, Éder Júlio Kinast [9, 10] demonstra que o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  apresenta bicriticalidade para  $x \simeq 0,46$ . Esse material foi pioneramente estudado por nosso grupo [11, 12] e, ao nosso conhecimento, esta é a primeira vez que o fenômeno da bicriticalidade é observado para este tipo de isolante. Até então, este fenômeno, que está associado com a observação de separação de fases magnéticas, era relacionado aos materiais supercondutores de alta temperatura crítica e em manganitas com magnetorresistência colossal. A existência de bicriticalidade em outros materiais, como o isolante aqui apresentado, estabelece um desafio para a compreensão do cenário físico subjacente, requerendo imediata sistematização de resultados experimentais.

Para a realização de um estudo mais sistemático e com maior controle experimental, é mister que amostras de ótima qualidade sejam preparadas. Neste sentido, nosso grupo tem tido sucesso na preparação e caracterização de amostras  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$  a fim de aprofundar no entendimento do fenômeno de bicriticalidade observado no sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . É importante entender o papel desempenhado pela estrutura eletrônica do metal de transição  $3d$  no surgimento deste fenômeno, e, se no caso desse sistema, ocorre a bicriticalidade em amostras de fase única como ocorreu no caso do isolante  $Sr_3CuIrO_{6-\delta}$  [13].

Dando continuidade à investigação sobre o fenômeno da bicriticalidade, apresentamos neste trabalho os resultados obtidos com os sistemas  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , além de medidas complementares para  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . No capítulo 2 faremos uma revisão da literatura a respeito das propriedades cristalográficas e magnéticas dos sistemas  $MTa_2O_6$ . Segundo Reimers *et al* [3] e Ehrenberg *et al* [8], as configurações magnéticas dos sistemas  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$  não respeitam as direções de anisotropia dos octaedros de oxigênio. Neste trabalho, são apresentadas novas estruturas magnéticas obtidas com difração de nêutrons e condizentes com as características de forte anisotropia através do método Rietveld [14] com dois vetores de propagação magnética.

No capítulo 3 apresentamos os materiais e métodos das técnicas de análises. As propriedades cristalográficas foram estudadas via difração de raio-X e de nêutrons com refinamento pelo método de Rietveld, enquanto que as propriedades magnéticas foram analisadas por meio de magnetização, susceptibilidade magnética, difração de nêutrons e algumas medidas de espectroscopia Mössbauer. As curvas  $\chi(T)$  também foram ajustadas através das expressões obtidas por Muraoka *et al* [15] a partir do hamiltoniano de Heisenberg 2D de primeiros e segundos vizinhos com um eixo de anisotropia.

Dentre os diversos resultados obtidos e discutidos no capítulo 4, destacamos alguns fatos experimentais. Nas medidas de susceptibilidade magnética, foi aplicado um ajuste da lei de Curie-Weiss [16] para a determinação das constantes  $C$  e  $\theta$ , além dos momentos magnéticos efetivos  $\mu_{eff}$ . Os compostos das séries  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$

apresentam 4 configurações magnéticas diferentes, enquanto que a série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  apresenta somente 3 configurações distintas segundo Kinast et al. [9, 10]. Entre estas configurações, foram determinadas concentrações e/ou regiões bicríticas e metaestáveis, apresentando coexistência de fases magnéticas em regiões particulares para cada composto. Essas bicriticalidades foram observadas em  $x = 0,15; 0,24$  e  $0,27; 0,60$  para  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ;  $x = 0,20; 0,57$  e  $0,58; 0,98$  para  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ; e  $x = 0,01; 0,46$  para  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . Nestas regiões, ao invés de estabelecer um momento médio no composto, foi necessário inserir momentos magnéticos diferentes para cada fase a fim de obter um bom ajuste do difratograma de nêutrons. No diagrama de momentos magnéticos  $\mu \times x$ , podemos observar uma redução nas vizinhanças de coexistência, indicando o desvanecimento de uma fase e o surgimento da seguinte. Em algumas concentrações críticas, as medidas de difração de nêutrons revelaram uma única fase magnética em uma determinada temperatura, e duas fases magnéticas em uma outra temperatura mais baixa que a primeira, sugerindo uma metaestabilidade ocasionada provavelmente por uma reorientação ou um simples ordenamento magnético nesta temperatura. A estrutura magnética com os vetores de propagação  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  está presente em todos os sistemas  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$ . Mas, é interessante observar que ela só aparece em compostos mistos, e persiste, em média, nas faixas de concentração entre 30% e 45%, dependendo do composto. No diagrama  $T_N \times x$ , observamos que em algumas concentrações citadas, mais precisamente em  $x = 0,60$  para  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e em  $x = 0,20$  para  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , ocorre um mínimo ao redor dela, possivelmente associado à metaestabilidade do sistema. Também preparamos e analisamos amostras do composto  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , com  $x = 0,00; 0,01$  e  $0,02$ . As medidas de nêutrons revelam que para apenas 2% de  $FeTa_2O_6$  no composto, sua configuração magnética é completamente modificada em relação a  $CoTa_2O_6$ , e que para 1% ocorre a coexistência de ambas estruturas. Este resultado demonstra a fragilidade da estrutura  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  do  $CoTa_2O_6$  frente à estrutura  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  do  $FeTa_2O_6$ .

Embora aparentemente tenham significados diferentes, tanto os termos separação ou coexistência de fases magnéticas referem-se ao mesmo fenômeno. O termo separação de fases magnéticas surgiu em contraposição ao fato de que estruturalmente o material era monofásico. O fenômeno foi previsto teoricamente por Nagaev [17, 18] muito tempo antes da descoberta de supercondutores de alta temperatura. O interesse teórico e experimental no fenômeno voltou a estar em evidência após a sua observação nesse tipo de material e em manganitas que apresentavam magnetorresistência colossal [19]. Inicialmente, o fenômeno foi associado a inhomogeneidades químicas presentes no material, mas a sua observação em monocristais de  $Sr_3CuIrO_{6-\delta}$  [13], sugere que sua ocorrência é mais ampla, não restrita a um pequeno número de materiais e nem a compostos com inhomogeneidade química. Dagotto *et al* [19] sugerem que a coexistência de fases magnéticas é uma característica intrínseca das manganitas, não relacionadas aos efeitos de contorno de grãos dos policristais. Mais recentemente, observou-se que manganitas policristalinas

do tipo  $La_{0,86}Sr_{0,14}Mn_{1-x}Cu_xO_{3+\delta}$  apresentavam uma coexistência de fases magnéticas distintas com a adição de  $Cu$ , que contribui para o enfraquecimento da interação de troca no composto [20]. Além das manganitas, o fenômeno da coexistência também é observada atualmente em outros compostos como  $CeFe_2$  [21] e  $Nd_7Rh_3$  [22], nos quais se discutem a metaestabilidade das fases magnéticas e a dependência das larguras das transições magnéticas com a temperatura. Há poucos anos, a separação de fases foi observada diretamente via microscopia eletrônica no composto  $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  [23]. Basicamente, a separação de fases magnéticas está relacionada com as competições entre dois estados ordenados. Em alguns casos isso ocorre entre fases ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AFM).

Neste trabalho, o sistema isolante  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$  é uma solução sólida que segue a lei de Vegard e que apresenta coexistência de fases magnéticas em determinadas concentrações e distintas para cada composto. Através dos ajustes das curvas  $\chi(T)$ , utilizando o modelo de Heisenberg 2D, são mostradas as variações dos parâmetros de anisotropia magnética, constantes de supertroca de primeiros e segundos vizinhos e os fatores de Landé. Neste trabalho, ainda comparamos os resultados aqui obtidos com aqueles já publicados para as amostras  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ .

# Capítulo 2

## Revisão da literatura

### 2.1 Magnetismo de baixa dimensionalidade

Modelos de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade remontam à década de 1920 com o surgimento do modelo de Ising [24], com o qual o autor, em seu doutorado, buscava estudar a interação entre momentos vizinhos em uma cadeia linear (1D). Foi através de seu modelo que se descobriu que um sistema magnético unidimensional não podia apresentar uma transição para a fase ordenada em temperatura não nula, contrariando a teoria do campo molecular de Weiss [25], que previa esta transição, independentemente da dimensão do sistema. Apesar de Ising ter conjecturado que em duas ou mais dimensões também não haveria transição de fase, Peierls, em 1936, demonstrou que o modelo de Ising em duas ou mais dimensões apresentava transição de fase em temperatura não nula [26]. Heisenberg propôs, em 1928, um modelo semelhante ao de Ising, porém, com os spins substituídos por seus operadores. Dessa forma, o caráter quântico do momento magnético de spin passou a ter importância [27]:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.1)$$

Heisenberg mostrou que a energia de correlação entre os átomos magnéticos adjacentes podiam ser compreendidos numa base eletrostática, decorrente da aplicação do princípio de exclusão de Pauli, que impõe a anti-simetria da função de onda total. Heisenberg percebeu que havia uma superposição (*overlap*) das nuvens dos elétrons associados com os átomos magnéticos vizinhos, e que isto influenciava a maneira pela qual os elétrons podiam ser distribuídos entre vários estados de spins em subcamadas parcialmente cheias (Regras de Hund). Apesar dessa energia ser de origem eletrostática, ela é de natureza quântica e resulta da diferença entre as energias eletrostática de dois elétrons nos estados singleto e tripleto. Portanto, a orientação relativa entre os spins influenciará a energia eletrostática de um sistema, cuja diferença entre os estados singleto ( $E_s$ ) e tripleto ( $E_t$ )

define a energia de troca (*exchange*) [28]:

$$E_s - E_t = 2J,$$

onde

$$J \equiv J_{ab} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_a(2) \varphi_b(1) \quad (2.2)$$

$J$  é denominado como *integral de troca*,  $\varphi_a$  e  $\varphi_b$  são autofunções correspondentes aos elétrons 1 e 2, e  $V(1,2)$  é a repulsão coulombiana entre eles. Mas

$$4\pi\epsilon_0 V(1,2) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|}, \quad (2.3)$$

onde  $\vec{R}_1$  e  $\vec{R}_2$  identificam as posições dos núcleos, de forma que os dois últimos termos da equação 2.3 representam a interação entre um elétron e o núcleo alheio. Portanto, se  $|\vec{r}_i - \vec{R}_j|$  for pequeno (elétron e núcleo alheio próximos), a repulsão coulombiana  $V(1,2)$  diminui, reduzindo o valor de  $J$  (equação 2.2) podendo ser negativo ( $J < 0$ ), de modo que  $E_s < E_t$ , favorecendo ao arranjo antiferromagnético. Analogamente, se a distância entre um elétron e o núcleo alheio for grande, teremos  $J > 0$  e  $E_t < E_s$ , portanto, o arranjo ferromagnético será preferida.

Quando os orbitais magnéticos de dois átomos de uma molécula diatômica forem bastante localizados para uma superposição, como é o caso das terras raras (série 4f), a interação de troca ocorre através de elétrons de condução (interação RKKY). Em certos materiais como cerâmicas, é típico ter dois átomos magnéticos (por exemplo, metais de transição) separados por um átomo diamagnético (por exemplo, oxigênio), no qual os elétrons mais externos mediam a interação de troca, denominada interação de supertroca [29], resultando em interações antiferromagnéticas.

O hamiltoniano de Heisenberg caracteriza-se pela simetria rotacional no espaço de spins. Como é discutido na próxima subseção, um campo cristalino com simetria axial, em conjunto com a interação spin-órbita, introduz na eq. 2.1 um termo de anisotropia local da forma  $D(S_i^z)^2$ . Podemos, então, definir um modelo de Heisenberg anisotrópico:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (2.4)$$

favorecendo a orientação dos spins paralelamente ( $D < 0$ ) ou perpendicularmente ( $D > 0$ ) a um eixo geralmente escolhido pela simetria tetragonal.

Mesmo o sistema unidimensional de Heisenberg não se ordena em temperaturas não nulas. No entanto, quando a temperatura é diminuída, as interações entre as cadeias 1D ou no plano 2D do sólido começam a se tornar mais importantes e o sistema tende a atingir um ordenamento de longo alcance. Uma característica da maioria das curvas de

susceptibilidade magnética medidas em sistemas 2D é uma região alargada no máximo, em temperaturas da ordem de  $J/k$ . A única exceção é a susceptibilidade com campo paralelo aos spins num arranjo ferromagnético.

A dimensionalidade exerce uma grande influência sobre as propriedades termodinâmicas [1]. Os efeitos de curto alcance são mais evidentes em sistemas de baixa dimensionalidade, pois o número de vizinhos próximos tende a ser menor. A aproximação do campo molecular (MF), que é baseada em um número infinito de vizinhos, não leva em conta interações de curto alcance. Ela prevê uma temperatura de transição muito alta e não apresenta a forma real do calor específico para altas temperaturas. Uma diminuição da dimensionalidade aumenta a importância dos efeitos de curto alcance com a consequente diminuição da temperatura de transição. No caso 2D, ocorre uma transição para ordem de longo alcance em temperatura não nula, representada por um pico na curva do calor específico. Essa curva tem uma forma característica para sistemas de baixa dimensionalidade, sendo conhecido na literatura como anomalia  $\lambda$ . Assim, a deficiência da aproximação do campo molecular é evidenciada ao diminuir a dimensionalidade, o que torna os sistemas 1D e 2D objetos de estudo tão interessantes.

Um modelo alternativo aos modelos de Ising e de Heisenberg anisotrópico é o modelo XY, que restringe as interações magnéticas ao plano  $xy$ :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \quad (2.5)$$

Este modelo XY é normalmente transformado num modelo clássico, como o de Ising, de momentos magnéticos de duas componentes, podendo ser reescrito em termos de um módulo fixo e ângulos relativos.

Muitos dos problemas fundamentais na Física da Matéria Condensada atualmente têm em comum a presença de fortes correlações eletrônicas, dando origem a interessantes propriedades magnéticas. À medida que novos materiais são sintetizados, torna-se importante avaliar o papel das correlações eletrônicas. Os metais de transição, além de suas bandas de condução, conhecidas como banda  $s$ , com larguras da ordem de 10 eV, possuem bandas parcialmente cheias, conhecidas como banda  $d$ , com larguras da ordem de eV, que, por serem estreitas e densas, dão origem às propriedades magnéticas características desses metais. Por isso, o fenômeno das correlações eletrônicas é mais importante na determinação das propriedades dessas bandas  $d$  estreitas. Em uma molécula diatômica, a densidade de elétrons próximo ao seu núcleo é muito maior do que entre os dois núcleos dessa molécula. Devido a esse comportamento quase localizado, pode-se descrevê-lo através do modelo de Heitler e London. Em contrapartida, a ocorrência em ferromagnetos de momentos magnéticos por átomos com valores não inteiros em unidades de magnétons de Bohr, como mostra a tabela 2.1 para os metais de transição 3d, revela um certo grau de itinerância aos elétrons  $d$  e é facilmente explicada pela teoria de bandas de Bloch. Nota-

Tabela 2.1: Distribuição eletrônica na banda  $d$  e magnetização de saturação dos elementos  $Fe$ ,  $Co$  e  $Ni$ .

	$Fe$	$Co$	$Ni$
Número de elétrons $3d$	6	7	8
Momento magnético de spin	$4 \mu_B$	$3 \mu_B$	$2 \mu_B$
Momento magnético observado	$2,22 \mu_B$	$1,72 \mu_B$	$0,60 \mu_B$

se, então, que existe uma concorrência entre um modelo tipo localizado e um modelo tipo banda [30].

Como tentativa de descrever esses efeitos de correlação dos elétrons  $d$  nos metais, o modelo de Hubbard foi proposto em 1963 [31]. O hamiltoniano para este modelo de Hubbard contém dois termos: um que representa o caráter itinerante do elétron, conhecido como o termo de hopping  $t$ , e o outro com a energia repulsiva  $U$  que opera quando dois elétrons ocupam o mesmo orbital, favorecendo os momentos magnéticos locais. Para um número total de elétrons igual ao número total de sítios, se  $t \gg U$ , têm-se uma banda ordinária metálica semi-cheia; no limite oposto,  $U \gg t$ , encontra-se um hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético devido ao princípio de exclusão de Pauli [30]. Quando ambos os termos estão presentes, até mesmo este simples modelo tem comprovado também dificuldades para uma análise exata.

Mas foi apenas na década de 1970 que materiais com comportamento magnético de baixa dimensionalidade foram observados e sintetizados pela primeira vez. A fim de compreender melhor as propriedades magnéticas dos sistemas reais, estudos numéricos envolvendo os hamiltonianos dos modelos supracitados têm se mostrado bastante úteis [32] e em crescente evolução.

Sistemas bidimensionais são bem mais comuns na natureza do que os unidimensionais. A estrutura tetragonal do  $K_2NiF_4$ , representada na figura 2.1, favorece um comportamento magnético bidimensional devido a um argumento de simetria. Sua estrutura tetragonal é composta de camadas de  $KF$  dispostas entre planos de  $NiF_2$ . O acoplamento antiferromagnético leva a um cancelamento da interação entre os planos vizinhos de  $NiF_2$ . O spin do  $Ni$  no centro da célula unitária interage com as mesmas quantidades de spins *up* e *down* nas camadas acima e abaixo dele, anulando a interação resultante. Neste caso, a interação 3D ocorrerá entre camadas de segundos vizinhos, através da interação de supertroca via quatro ânions intermediários ( $F^-$ ), acarretando uma interação da ordem de  $10^6$  vezes menor do que entre os íons no mesmo plano [1].

No entanto, este argumento não é suficiente para explicar o comportamento bidimensional apresentado por estes compostos em temperatura não-nula e inclusive na região paramagnética, onde não ocorre o ordenamento antiferromagnético de longo alcance. A explicação proposta por Jongh e Miedema [1] é a seguinte: devido a constante de acoplamento  $J'$  entre as camadas envolver três ligações (mediada por dois ânions de  $F^-$ ), ela

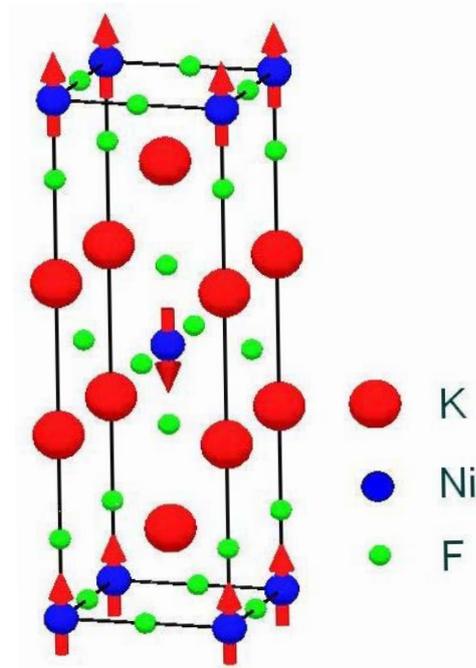


Figura 2.1: Estrutura do  $K_2NiF_4$  (grupo espacial  $I4/mmm$ ). As esferas verdes representam os átomos de flúor, as esferas azuis representam os de níquel e as vermelhas representam os de potássio. As setas representam as orientações dos momentos magnéticos de spin do níquel (*spin up* ou *spin down*).

será muito menor do que a interação  $J$  dentro da mesma camada, pelo menos por um fator  $10^4$ . Então, no regime de altas temperaturas, as únicas correlações que entram em jogo são aquelas entre átomos da mesma camada. Como conseqüência do pronunciado caráter bidimensional, a ordem da interação de curto alcance estabelecida a uma dada temperatura  $kT/|J|$  será relativamente muito maior do que em um sistema tridimensional. À medida que baixamos a temperatura, o alcance da correlação torna-se suficientemente grande de forma que *spins* mais distantes passam a interagir entre si, a ponto de existirem aglomerados de *spins* acoplados antiferromagneticamente na mesma camada. Concomitantemente, o argumento de simetria, discutido no parágrafo anterior, tenderá reduzir o efeito do acoplamento  $J'$ , favorecendo a bidimensionalidade de modo que, no caso de ordenamento completo, a interação entre camadas de segundos vizinhos é o único acoplamento entre as camadas. Com esta explicação podemos entender porque esses sistemas apresentam um comportamento muito próximo da bidimensionalidade mesmo ao longo de uma grande faixa de temperaturas, exceto na região de transição. Os efeitos de curto alcance são mais evidentes em sistemas de baixa dimensionalidade, pois o número de vizinhos próximos tende a ser menor.

É interessante observar que, para antiferromagnetos 2D ou 3D, a temperatura em que ocorre o máximo da susceptibilidade  $T(\chi_{max})$  situa-se acima da temperatura de ordenamento  $T_N$ . Para o ordenamento tridimensional de sistemas 3D, o máximo da susceptibilidade é esperado em torno de 5% acima de  $T_N$ . Como característica marcante de sistemas

bidimensionais, temos que o máximo da susceptibilidade pode ocorrer em valor bem acima de  $T_N$ , podendo chegar facilmente a um excesso de 40% [1].

## 2.2 Anisotropia magnetocristalina

É razoável imaginar que a distribuição de cargas de um íon em um cristal está vinculada à distribuição dos íons à sua volta. O campo eletrostático que a rede cria sobre os íons é chamado de campo cristalino, cujos efeitos sobre os estados eletrônicos dos íons estão intimamente relacionados às simetrias da rede. A figura 2.2 ilustra de maneira esquemática a situação de um átomo hipotético bidimensional com orbitais  $p_x$  e  $p_y$ . Quando o átomo está isolado, os dois orbitais serão como na figura 2.2a: as energias associadas,  $E_x$  e  $E_y$  serão degeneradas, ou seja  $E_x = E_y$ . Se colocarmos o átomo na presença do campo cristalino com a simetria mostrada na figura 2.2b, a degenerescência dos orbitais será claramente levantada, ou seja,  $E_y < E_x$ , como mostra a figura 2.2c. Obviamente, mudando-se a simetria do campo, a situação será outra [30].

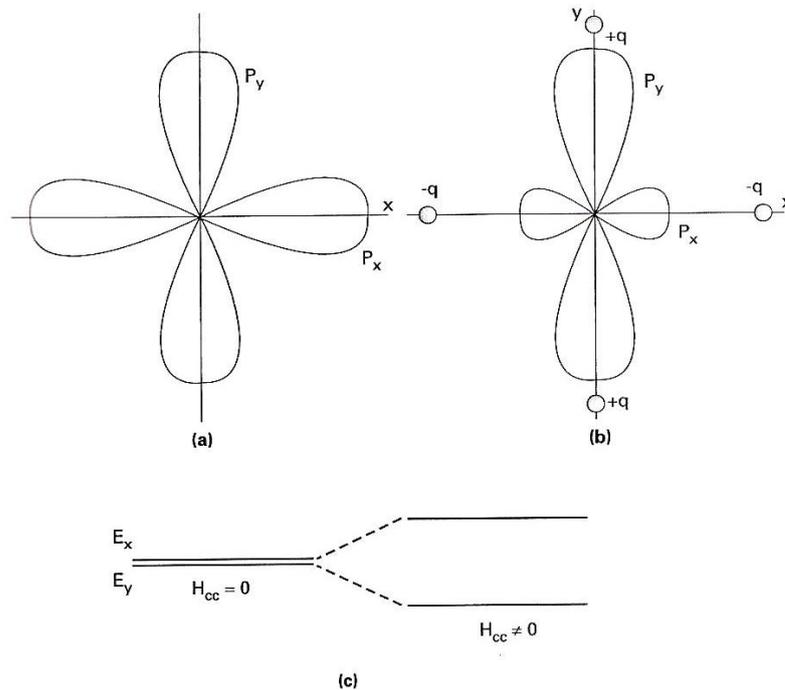


Figura 2.2: Ilustração da quebra de degenerescência dos orbitais  $p$  por um campo cristalino de um átomo hipotético bidimensional. Em (a) temos os orbitais para um átomo livre; em (b), sob a ação de um campo cristalino, o orbital ao longo do eixo  $y$  reduz sua energia, enquanto que aquele ao longo de  $x$  tem energia aumentada e em (c), o esquema do desdobramento dos níveis de energia.

Portanto, em uma descrição mais realística de um íon magnético em um cristal, temos que somar à interação magnética dada pela eq. 2.5, a contribuição do campo cristalino  $\mathcal{H}_{cc}$ . Ou seja, dado o potencial eletrostático agindo no elétron  $i$  no sítio  $\vec{r}_i$ , representado por

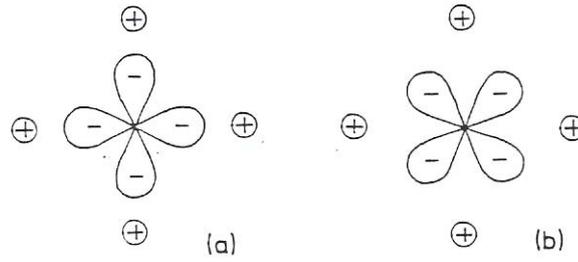


Figura 2.3: Orbitais  $d$  do tipo  $xy$  no campo elétrico cristalino criado por cargas pontuais.

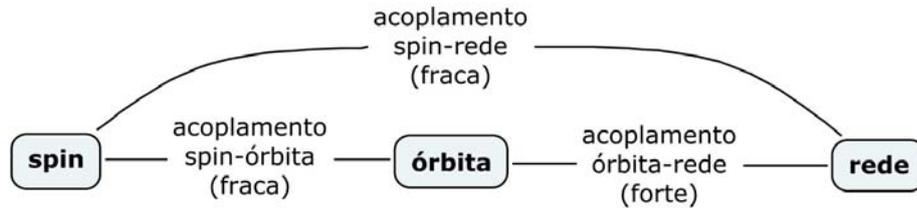


Figura 2.4: Diagrama esquemático das interações spin-órbita-rede.

$V(\vec{r}_i)$ , a perturbação do hamiltoniano devido ao campo cristalino pode ser escrita como  $\mathcal{H}_{cc} = \sum_i q_i V(\vec{r}_i)$ . Esta soma se restringe apenas aos elétrons das camadas parcialmente cheias (aos elétrons 3d dos metais de transição, por exemplo). No caso de uma simetria axial, pode-se expandir para obter  $\mathcal{H}_{cc} = A(3z^2 - r^2)$ , onde  $A = (q/4\pi\epsilon_0)(b^{-3} - a^{-3})$ , e  $a$  e  $b$  são as distâncias entre os íons no plano  $ab$  e na direção  $c$ , respectivamente. Através do teorema de Wigner-Eckart [33], pode-se associar os termos das coordenadas espaciais do elétron com os operadores de momento angular  $\vec{J}$ , resultando na seguinte expressão para o hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{cc} = B[(3J_z^2 - J(J+1))] \quad (2.6)$$

onde  $B$  é um fator de proporcionalidade obtido pelo teorema de Wigner-Eckart. Desse modo, os elementos de matriz de ordem  $(2J+1)$  são do tipo  $\langle J, m_j | \mathcal{H}_{cc} | J, m'_j \rangle$ .

Nesse modelo, supõe-se que o potencial eletrostático da vizinhança pode ser descrito por cargas pontuais elétricas localizadas no centro dos átomos do cristal. De fato, em compostos metálicos, este modelo não leva em conta os elétrons de condução que produz uma forte contribuição ao hamiltoniano  $\mathcal{H}_{cc}$ .

Por causa das interações eletrostáticas, os orbitais são fortemente ligados à rede (acoplamento órbita-rede). A figura 2.3 mostra que o estado (a) é energeticamente mais favorável do que estado (b). Através do acoplamento spin-órbita, o momento de spin também torna-se ligado à rede. Portanto, o campo cristalino está relacionado à direção ao longo da qual a magnetização do cristal irá apontar (acoplamento spin-rede), denominado como  $D$  (eixo fácil de magnetização) [33]. Esta é a origem da anisotropia magnetocristalina. Estas interações estão esquematizadas na figura 2.4.

Em um monocristal antiferromagnético, a anisotropia é claramente manifestada nas

medidas de susceptibilidade magnética abaixo de  $T_N$ . A figura 2.5 mostra que a susceptibilidade magnética é maior quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo  $D$  do que quando aplicado paralelamente. Isto acontece porque é muito mais simples inclinar ligeiramente todos os spins com o campo perpendicular ao eixo  $D$  do que forçar o giro de parte dos spins de modo que todos fiquem paralelos. Depois de ligeiramente inclinados, a interação entre os spins favorece o alinhamento perpendicular ao eixo de anisotropia. A anisotropia magnetocristalina também é responsável pela ligeira diferença entre  $\chi_{\perp}$  e  $\chi_{\parallel}$  que comumente ocorre logo acima de  $T(\chi_{max})$ .

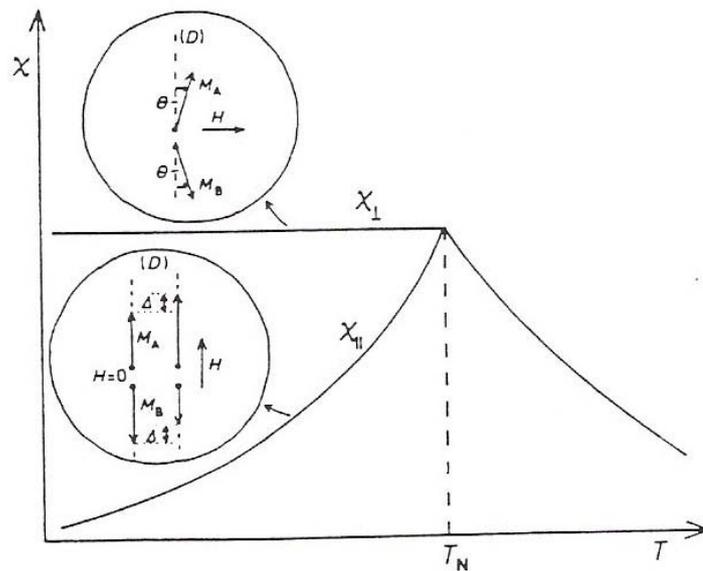


Figura 2.5: Representação esquemática de  $\chi_{\perp}$  e  $\chi_{\parallel}$  em baixas temperaturas para um antiferromagneto.

No caso do campo paralelo ao eixo  $D$ , há uma tendência dos momentos magnéticos do monocristal mudarem sua configuração antiferromagnética. Contudo, este efeito compete com a anisotropia magnetocristalina que favorece uma configuração estável em campo nulo ou abaixo de um determinado valor crítico (figura 2.6a). A partir deste simples caso apresentado, com  $\vec{H} \parallel D$ , dois fenômenos podem tomar lugar: (a) se a energia de anisotropia é baixa, com o crescimento do campo alcançando um valor crítico, os momentos tomam uma configuração mostrada na figura 2.6b, denominado de *spin flop*; (b) ou se a energia de anisotropia for alta, quando o campo atinge um valor crítico, os momentos passam de um estado antiferromagnético para o estado ferromagnético abruptamente, denominado de *spin flip* e mostrado na figura 2.6c. Este comportamento é conhecido como metamagnetismo. É uma transição de primeira ordem, pois o estado da figura 2.6b não é estável, devido ao alto valor da anisotropia. A figura 2.7 ilustra a curva de magnetização  $M \times H$  em um monocristal antiferromagnético com baixa energia de anisotropia (figura 2.7 $\alpha$ ) ou alta energia de anisotropia (figura 2.7 $\beta$ ), ambos nas situações com campo aplicado paralelo ou perpendicularmente ao eixo  $D$  [29, 30, 33].

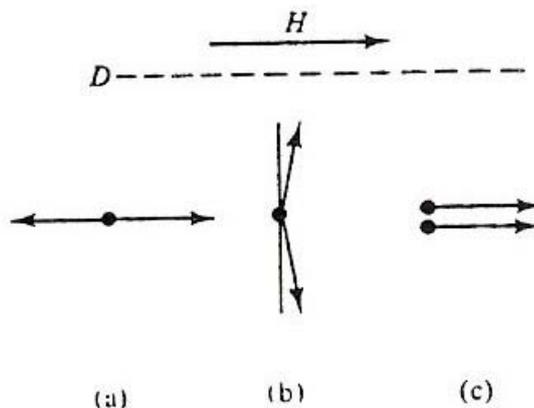


Figura 2.6: Representação esquemática da configuração de spins de um antiferromagnético para (a)  $H = 0$  ou  $H < H_{critico}$ ; (b) *spin flop* e (c) transição metamagnética (*spin flip*).

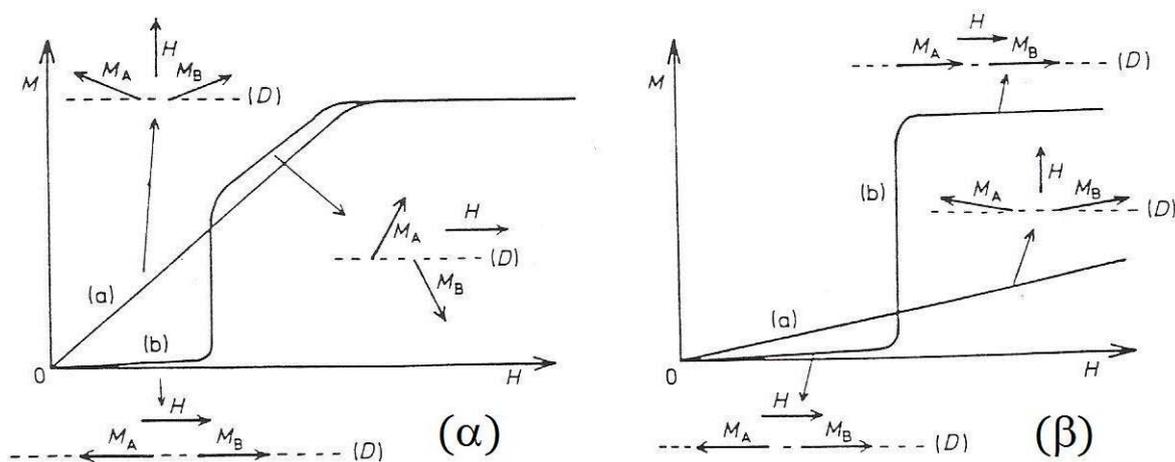


Figura 2.7: Representação esquemática das curvas de magnetização de um monocristal antiferromagnético em temperatura abaixo da  $T_N$  com (α) fraca anisotropia e (β) forte anisotropia magnetocristalina. As curvas (a) representam o comportamento da magnetização para  $\vec{H} \perp D$ ; enquanto que as curvas (b) representam para  $\vec{H} \parallel D$ .

Em suma, quando um campo externo atua sobre o spin de um elétron a fim de reorientá-lo, o momento angular correspondente à órbita daquele elétron também tende a ser reorientado devido ao acoplamento spin-órbita. Mas, a órbita é fortemente acoplada à rede e, portanto, resiste à tentativa de girar o eixo de spin. Mas, a energia necessária para girar o sistema de spin a partir da direção fácil, que chamamos de energia de anisotropia, é apenas a energia suficiente para superar o acoplamento spin-órbita. Este acoplamento é relativamente fraco, poucas centenas de Oersted são normalmente suficientes para girarem os spins [34].

A diferença de comportamento entre os metais de transição e os de terras raras, é que as importâncias relativas do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino são invertidas. O acoplamento spin-rede (e conseqüentemente spin-órbita) é muito maior na série 4f do que na série 3d, já que os núcleos das terras raras portam uma carga elétrica maior e a localização dos elétrons magnéticos 4f também é maior. Por outro lado, como estes

elétrons  $4f$ , responsáveis pelo momento magnético, se encontram no interior das camadas completas  $5s$  e  $5p$ , o campo cristalino produzido pelos íons vizinhos é muito fraco. Ao contrário do caso dos elétrons  $4f$  dos terras raras, nos íons dos metais de transição, a interação do campo cristalino ( $\approx 1\text{ eV}$ ) é muito maior que o acoplamento spin-órbita ( $\approx 10^{-2}\text{ eV}$ ), pois a camada  $3d$ , responsável pelo momento magnético, é a camada mais externa de todas, sofrendo assim uma forte influência do campo elétrico cristalino, por isso, os  $(2L + 1)$  subníveis pertencentes a um dado  $L$  podem ser desdobrados pelo campo cristalino em estados pertencentes às representações  $E_g$  e  $T_{2g}$ . Este desdobramento faz diminuir a contribuição do momento orbital para o momento magnético.

Isto acontece com a grande maioria dos íons  $3d$ , sendo o efeito do campo cristalino conhecido como congelamento (*quenching*) do momento angular orbital. Por exemplo, é bastante comum que um íon de metal de transição num composto isolante (óxido ou sal) esteja no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênios. Além disso, estes octaedros de oxigênio podem aparecer levemente “alongado” ou “achatado”, constituindo uma distorção tetragonal e provocando novo desdobramento. Uma correção de segunda ordem ocorre no fator  $g$ : este passa, então, a ter distintas componentes de acordo com as simetrias do campo cristalino, no caso tetragonal tem-se  $g_x = g_y \neq g_z$ .

### 2.3 Propriedades estruturais da família $AB_2O_6$

Devido ao sistema  $(Fe, Co, Ni)Ta_2O_6$  pertencer à família  $AB_2O_6$  em sua forma trirutilo, abordaremos as características gerais sobre sua estrutura cristalográfica, os compostos que a compõe, as propriedades e as configurações magnéticas já reportadas para este tipo de estrutura. A estrutura trirutilo possui quatro sítios distintos na célula unitária, como mostrados na tabela 2.2. A partir desta tabela e da figura 2.8, podemos observar que esta estrutura é entendida basicamente como o empilhamento, no eixo  $z$ , de três estruturas do tipo rutilo, tipicamente com a fórmula química  $MO_2$ , conforme a figura 2.9. Este empilhamento é o resultado do ordenamento dos cátions  $A$  e  $B$ , enquanto no rutilo esses elementos ocupam posições aleatoriamente. A estrutura cristalográfica dos trirutilo é tetragonal e sua ocorrência é verificada quando o sítio  $A$  é ocupado pelos íons  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  nos vértices e nos centros das células, e quando o sítio  $B$  é ocupado pelos íons  $Ta^{5+}$  e  $Sb^{5+}$  nas posições  $z \simeq \frac{1}{6}$ ,  $\simeq \frac{1}{3}$ ,  $\simeq \frac{2}{3}$ ,  $\simeq \frac{5}{6}$ .

Tabela 2.2: Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura tetragonal.

Sítio	Posição de Wickoff	$x$	$y$	$z$
A	$2a$	0	0	0
B	$4e$	0	0	$0, 33^\ddagger$
O1	$4f$	$0, 33^\ddagger$	$0, 33^\ddagger$	0
O2	$8j$	$0, 33^\ddagger$	$0, 33^\ddagger$	$0, 32^\ddagger$

$^\ddagger$ Valores médios

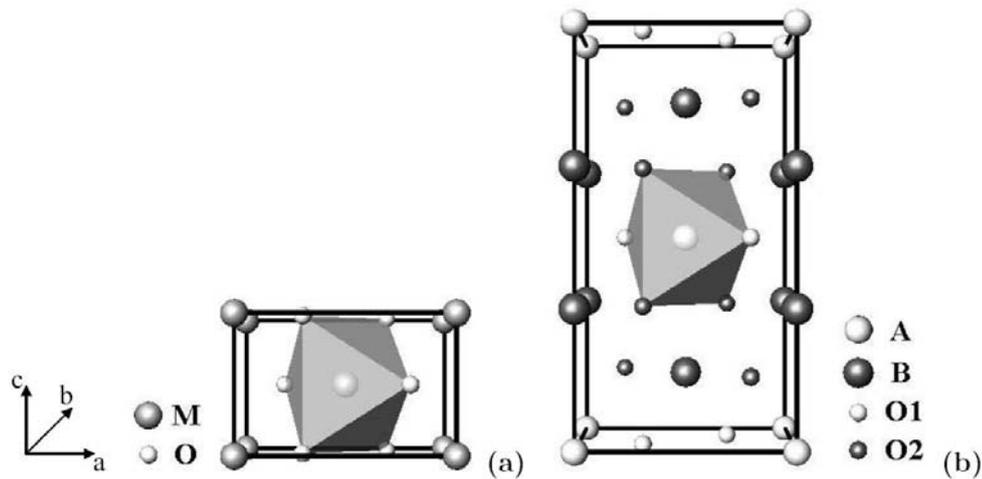


Figura 2.8: Estruturas cristalinas do (a) rutilo e (b) trirutilo  $AB_2O_6$ .

Contudo, existem outras estruturas cristalográficas com a mesma fórmula genérica  $AB_2O_6$  como, por exemplo, o  $FeNb_2O_6$  que é ortorrômbico ( $Pbcn$ ), o  $CrTa_2O_6$  que é monoclinico ( $P2_1/n$ ) e o trigonal  $MnSb_2O_6$  ( $P321$ ). Como podemos ver na tabela 2.3, abordaremos aqui as características mais comuns a todas estruturas desta família, contudo, estaremos mais voltados especialmente à estrutura tetragonal por ser a estrutura dos compostos estudados neste trabalho.

Tabela 2.3: Propriedades cristalográficas de alguns compostos com a fórmula  $AB_2O_6$ .

Composto	G. espacial	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	Ref.
$CrTa_2O_6$	$P2_1/n$	4,738(1)	4,7421(6)	9,2972(9)	90,55(1)	[35]
$CuSb_2O_6$	$P2_1/n$	4,6349(1)	4,637(1)	9,2931(1)	91,124(2)	[36]
$FeTa_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,749(2)		9,192(4)		[5]
$CoTa_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,7358(3)		9,1708(7)		[3]
$NiSb_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,62957(7)		9,19811(2)		[8]
$NiTa_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,71581(4)		9,11627(11)		[8]
$CoSb_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,6495(2)		9,2763(6)		[3]
$MnSb_2O_6$	$P312$	8,8054(4)		4,7229(4)		[37]
$FeNb_2O_6$	$Pbcn$	14,2367(16)	5,7322(3)	5,0433(3)		[38]
$NiNb_2O_6$	$Pbcn$	14,014(19)	5,6825(3)	5,0244(3)		[38]

Os átomos dos sítios  $B$  estão localizados abaixo e acima dos átomos dos sítios  $A$ , de tal forma que entre cada camada dos átomos dos sítios  $A$  localizam-se duas camadas dos átomos dos sítios  $B$ . Além disso, 6 átomos de oxigênio envolvem os sítios catiônicos em simetria octaedral. É conveniente uma análise mais detalhada dos octaedros de oxigênio formados ao redor dos sítios  $A$ , uma vez que neste estudo tal sítio é ocupado pelos íons magnéticos  $Fe^{2+}$ ,  $Co^+$  e  $Ni^{2+}$ . As figuras 2.10a e 2.10b ilustram esses octaedros projetados nos planos  $ac$  e  $ab$ . No plano  $ab$ , percebemos que os octaedros de uma mesma camada têm as mesmas direções e estas diferem em relação às camada subseqüentes por um ângulo

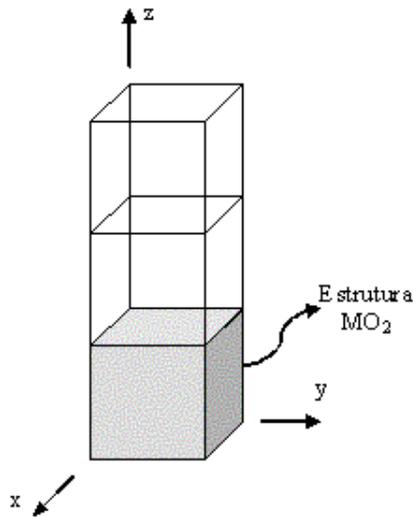


Figura 2.9: Ilustração da superestrutura  $AB_2O_6$  como o empilhamento de três estruturas do tipo  $MO_2$ .

de  $90^\circ$ . Essa característica parece ter um papel fundamental na anisotropia magnética do sistema, influenciando na configuração magnética ordenada de cada composto.

A substituição de  $Ni$  por  $Fe$ ,  $Co$  por  $Fe$  ou  $Ni$  por  $Co$  causa um aumento do volume de sua célula unitária devido ao raio atômico do ferro que é maior que o do cobalto, e este maior que o do níquel. E não é somente o volume da célula unitária que muda ao permutar os elementos químicos nos sítios catiônicos, ocorre também, em geral, uma variação na fase magnética de cada sistema. Na tabela 2.4 são apresentados algumas características magnéticas dos compostos colocados na tabela 2.3. De acordo com esta tabela, mesmos os compostos com o mesmo grupo espacial, têm fases magnéticas distintas, como por exemplo, a permuta de  $Fe$  por  $Ni$  em  $FeTa_2O_6$  ou a permuta de  $Ta$  por  $Sb$  em  $NiTa_2O_6$ . Além disso, todos os compostos  $AB_2O_6$  são antiferromagnéticos. Nesta tabela, a coluna  $DI$  se refere ao índice de distorção dos octaedros de oxigênio.

Tabela 2.4: Propriedades magnéticas de alguns compostos com a fórmula  $AB_2O_6$ .

Composto	$T_N$ (K)	$T(\chi_{mx})$ (K)	Célula Magnética	DI	Ref.
$CrTa_2O_6$	10,3	13	$(4a, 4b, 4c)$	9,9	[35]
$CuSb_2O_6$	9(1)	60	$(2a, 2b, 2c)$ ou $(2a, b, 2c)$	5,5	[36]
$FeTa_2O_6$	8,5	15	$(2a, 2b, 2c)$	3,3	[5]
$CoTa_2O_6$	6,63	15,6	$(4a, 4b, 4c)$	0,9	[3]
$NiSb_2O_6$	2,5	36	$(2a, 2b, 2c)$ ou $(2a, b, 2c)$	0,0	[39]
$NiTa_2O_6$	10,3	25	$(4a, 4b, 2c)$	0,0	[8, 2]
$CoSb_2O_6$	13	31	$(2a, 2b, 2c)$ ou $(2a, b, 2c)$	2,1	[3]
$MnSb_2O_6$	11,92	12,5	incomensurável	-	[37]
$FeNb_2O_6$	4,9	10 ~ 25	$(2a, 2b, c)$ e $(a, 2b, c)$	-	[38]
$NiNb_2O_6$	5,7	10 ~ 25	$(2a, 2b, c)$ e $(a, 2b, c)$	-	[38]

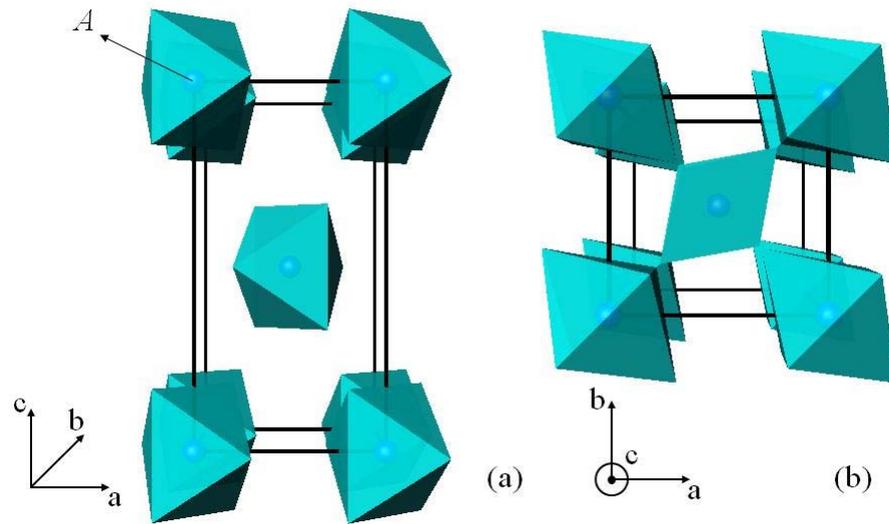


Figura 2.10: Octaedros de oxigênio formados em torno dos sítios  $A$  da célula do trirutilo  $AB_2O_6$  projetada nos planos (a)  $ac$  e (b)  $ab$ .

## 2.4 Propriedades Magnéticas de $MTa_2O_6$ ( $M = Fe, Co, Ni$ )

Aqui apresentamos uma revisão dos resultados obtidos por diversos autores para algumas propriedades magnéticas desses sistemas. Abordaremos estes resultados concomitantes para  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ . Todos estes compostos se ordenam antiferromagneticamente em baixa temperatura. Um comportamento bidimensional de curto alcance pode ser observado em alta temperatura até onde ocorre o máximo na curva da susceptibilidade magnética ( $\chi_{max}$ ). Por causa disso, o máximo fica alargado. Trata-se da indicação de correlações de curto alcance, uma assinatura clássica de sistemas magnéticos bidimensionais [40]. Abaixo dessa temperatura, há evidências de que o comportamento passa a ser de longo alcance, embora ainda de baixa dimensionalidade, até à temperatura de Néel quando a amostra passa a ter fase magnética tridimensional ordenada e de longo alcance.

A figura 2.11 apresenta as curvas de susceptibilidade magnética, obtidas por Takano e Takada [41], para os três compostos com um pico alargado em torno de 14 K para  $FeTa_2O_6$ , entre 14 e 18 K para  $CoTa_2O_6$  e entre 22 e 30 K para  $NiTa_2O_6$ .

Para sistemas de baixa dimensionalidade, a função  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ , que corresponde à componente magnética do calor específico, apresenta um aspecto conhecido na literatura como anomalia tipo  $\lambda$ , como ilustram as curvas exibidas na figura 2.12. O pico em cada curva corresponde ao ponto de inflexão na curva da susceptibilidade, e representa a temperatura de Néel,  $T_N$ , onde ocorre a transição para o estado antiferromagnético.

A partir da curva de susceptibilidade magnética, é possível ajustar uma reta de acordo

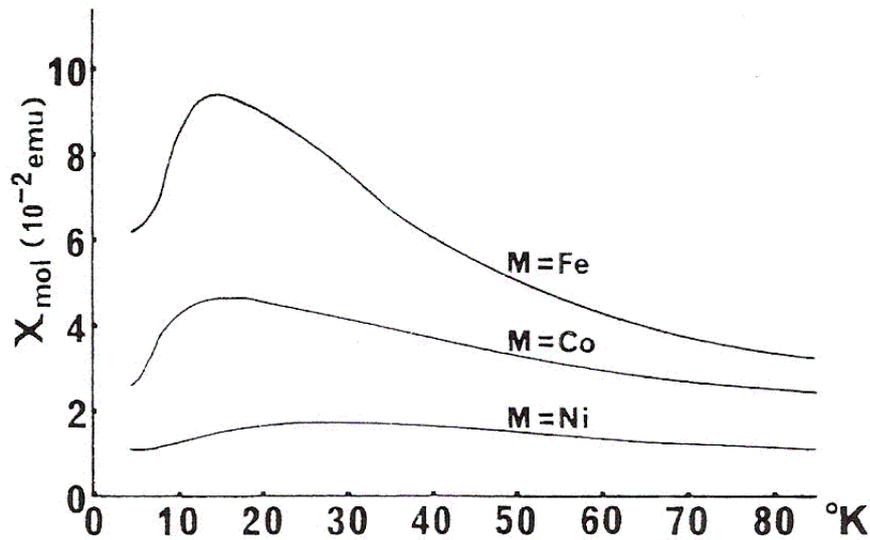


Figura 2.11: Curvas de susceptibilidade magnética dos compostos  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ , sob a aplicação de um campo de 8,2 kOe, 5,4 kOe e 8,2 kOe, respectivamente [41].

com a Lei de Curie-Weiss. Takano e Takada [41] e Bernier [42] obtiveram os valores para a temperatura de Weiss  $\theta$ , o momento magnético efetivo  $\mu_{eff}$  em unidades de magnéton de Bohr e demais dados resumidos na tabela 2.5. Bernier comenta em seu artigo que entre 100 e 1200 K, os óxidos  $FeTa_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$  obedecem à lei de Curie-Weiss, e somente  $NiTa_2O_6$  apresenta ligeiras discrepâncias a esta lei em altas temperaturas que, para ele, parece ser uma contribuição de um fraco paramagnetismo independente da temperatura. Além desses dois autores, Zawislak *et al* [7] e Eicher *et al* [5] encontraram respectivamente  $\theta = -8,7$  K e  $-11$  K;  $C = 3,2 \mu_{eff}$  e  $3,16$ ; e  $\mu_{eff} = 5,06 \mu_B$  e  $5,02 \mu_B$  para  $FeTa_2O_6$ .

Tabela 2.5: Dados de medidas de susceptibilidade magnética e parâmetros de Curie-Weiss para  $MTa_2O_6$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ).

	Takano e Takada [41]			Bernier [42]		
	$FeTa_2O_6$	$CoTa_2O_6$	$NiTa_2O_6$	$FeTa_2O_6$	$CoTa_2O_6$	$NiTa_2O_6$
$T(\chi_{max})$ (K)	14	16	26	13	15	23
$\chi_{max}$ ( $\times 10^{-2}$ emu)	9,4	4,63	1,71	9,545	4,855	1,698
$\theta_W$ (K)	-8	-35	-41	-16	-27	-50
$C$ ( $cm^3 \cdot K/mol$ )	3	3,53	2,1	3,3	3	1,43
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	4,9	5,31	4,1	5,12	4,9	3,38

Mais recentemente, estudo das propriedades magnéticas em monocristais de  $FeTa_2O_6$  foi realizado por Chung *et al.* [40]. Medidas de susceptibilidade com campo aplicado de 1 kOe ao longo das direções [110] e [001] são mostrados na figura 2.13. A diferença entre as curvas para  $\vec{H} \parallel [001]$  e  $\vec{H} \parallel [110]$  confirma uma alta anisotropia entre o plano  $ab$  e a direção  $c$ . Além de observar o máximo bastante arredondado na curva, os autores calcularam a razão  $T_N/T(\chi_{max})$  a fim de estimar a extensão das correlações de baixa

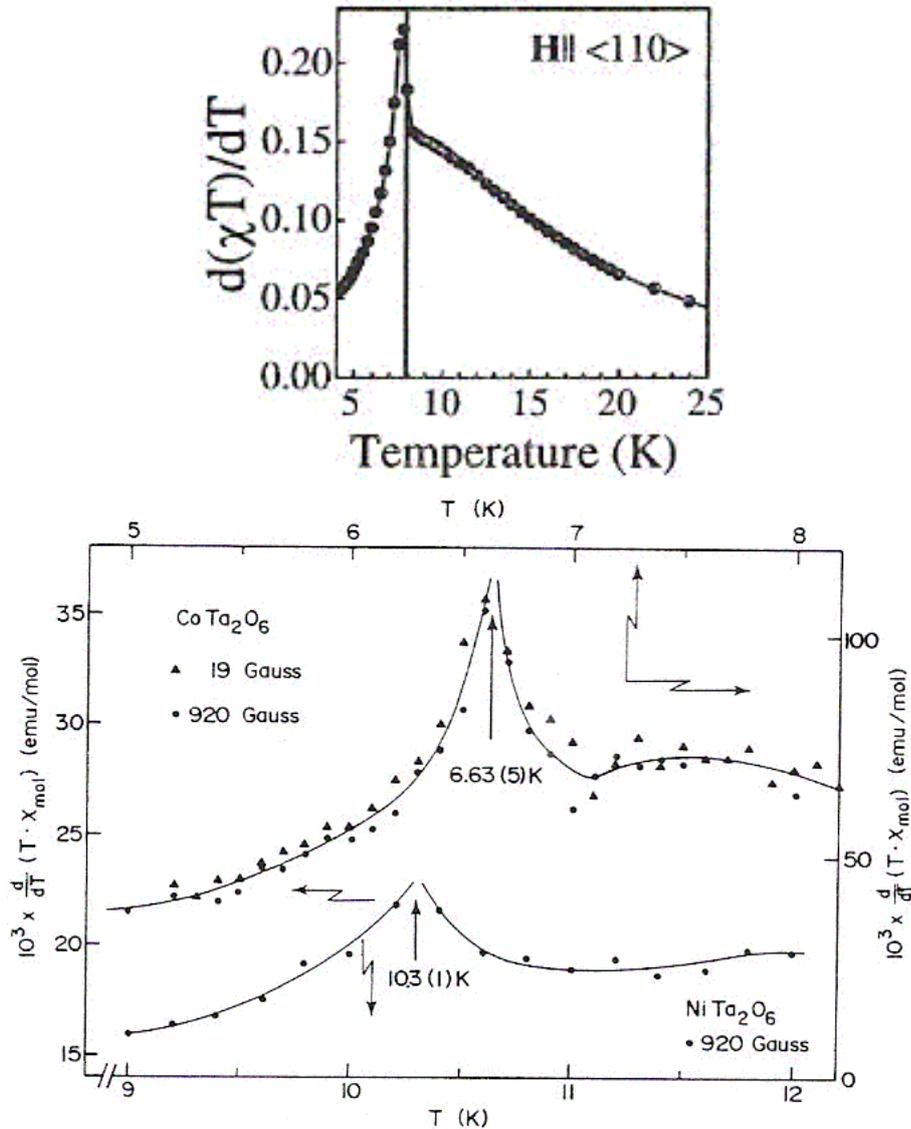


Figura 2.12: Curvas  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  com o pico da anomalia tipo  $\lambda$  em  $T_N = 8,0 \pm 0,1$  K para  $FeTa_2O_6$  [40],  $T_N = 6,63 \pm 0,05$  K para  $CoTa_2O_6$  e  $T_N = 10,3 \pm 0,2$  K para  $NiTa_2O_6$  [2], respectivamente.

dimensionalidade. Para  $\vec{H} \parallel [001]$ , foi encontrado  $T_N/T(\chi_{max}) = 0,92 \pm 0,03$ , enquanto para  $\vec{H} \parallel [110]$ , obteve  $T_N/T(\chi_{max}) = 0,54 \pm 0,02$ . Isto fornece evidências de que interações de curto alcance prevalecem no plano  $ab$ .

Kremer *et al* [43] realizaram medidas de calor específico e encontraram picos bastante agudos indicando uma transição de primeira ordem ( $T_N$ ) em 8,1 K para  $FeTa_2O_6$ , 6,67 K para  $CoTa_2O_6$  e 10,55 K para  $NiTa_2O_6$ , confirmando também as temperaturas de ordenamento magnético para cada um deles como vemos na figura 2.14. A contribuição magnética  $C_m$  do calor específico para estes compostos foi obtida subtraindo a curva do calor específico obtida para o  $MgTa_2O_6$ , uma vez que este não tem contribuição magnética, sua curva é a resposta da contribuição de rede cujo valor é da ordem de  $T^3$ , dando valores muito expressivos na região entre 10 a 20 K. Os autores obtiveram, assim,

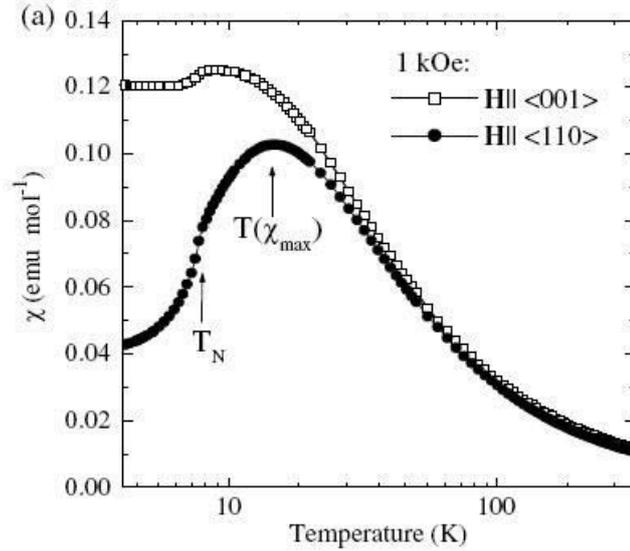


Figura 2.13: Susceptibilidade magnética de  $FeTa_2O_6$  sob o campo de 1 kOe nas direções [110] e [001] [40].

que  $C_m = 0$  para temperaturas muito acima de suas respectivas  $T_N$ . Para todos estes compostos, a forma do calor específico obtido reflete um comportamento bidimensional com correlações de curto alcance que persiste pelo menos  $5 \times T_N$  para  $FeTa_2O_6$ ,  $6 \times T_N$  para  $CoTa_2O_6$  e de várias unidades de  $T_N$  para  $NiTa_2O_6$ . Aliás, este decaimento lento de  $C_m$  nesta região é apontado por Zawislak et al. [7] como um indício de que boa parte da entropia é obtida para valores acima da temperatura de ordem.

A entropia pode ser obtida a partir da relação,

$$S_m = \int_0^{\infty} \frac{C_m}{T} dT \quad (2.7)$$

onde  $C_m$  é obtida pela relação deduzida por Fisher [4]:

$$C_m = A \frac{\partial(\chi T)}{\partial T} \quad (2.8)$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade. Essa fórmula é bastante útil, pois a partir dos dados de susceptibilidade magnética, chega-se à forma da contribuição magnética para o calor específico. Teoricamente, o valor assintótico da entropia com a temperatura tendendo ao infinito é o resultado da integral na equação 2.7

$$S_m = R \ln(2S + 1) \quad (2.9)$$

onde  $R = 8,315 \text{ J/K}$  é a constante molar dos gases e  $S$  é o estado de spin do composto. Comparando os valores obtidos na equação 2.7 com a equação 2.9, Kremer et al. [43] obtiveram, para os três compostos, os valores da entropia magnética e do estado de spin, exibidos na tabela 2.6.

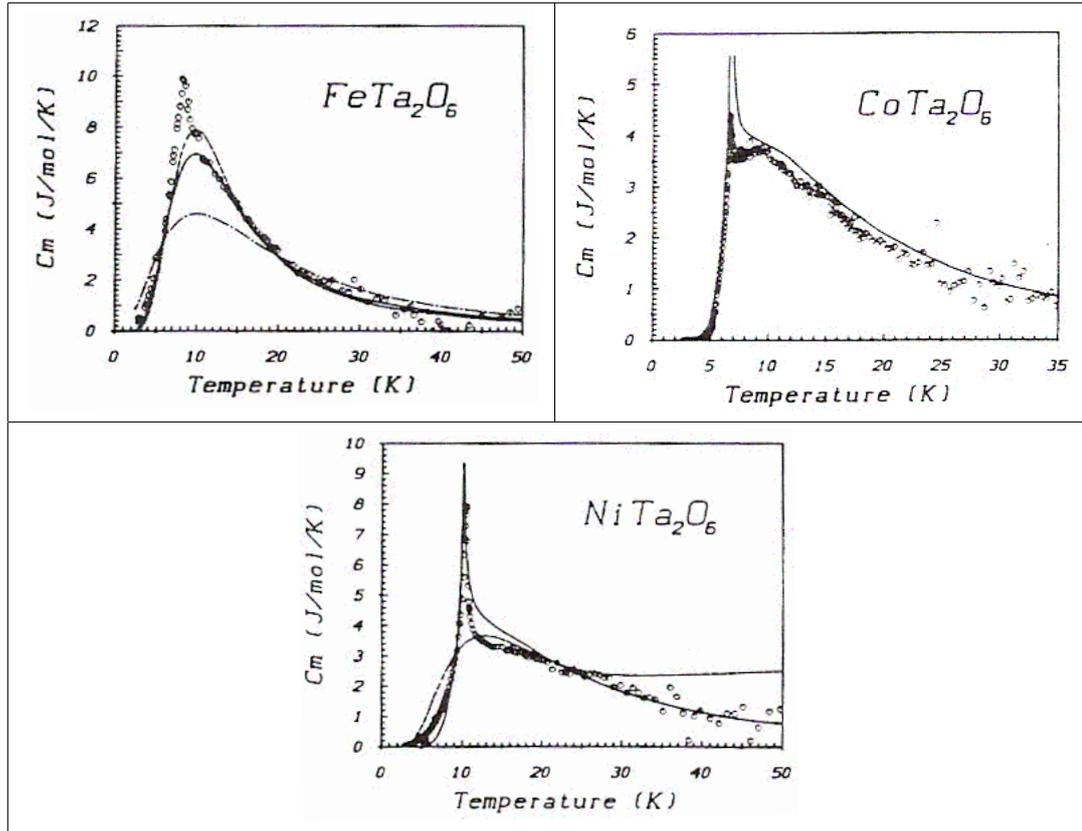


Figura 2.14: Contribuições magnéticas  $C_m$  do calor específico experimentais (círculos) e ajustes (linhas) para  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ , respectivamente [43].

Tabela 2.6: Valores da entropia calculada pela eq. 2.7, do spin e das constantes de troca de cada composto  $ATa_2O_6$  obtidas através do modelo de Ising [43].

A	Entropia	Spin (valores aproximados)	$ J_1 $ (K)	$ J_2 $ (K)
Fe	$1,17R$	1	8	0
Co	$0,57R$	1/2	11,8	0,2
Ni	$0,65R$	1/2	15	0,4

Finalmente, para estimar as constantes de troca, três modelos foram sugeridos. O primeiro modelo é descrito no trabalho de Eicher et al. para o composto  $FeTa_2O_6$  [5], onde é sugerido que as interações intra-planos seriam mais fortes do que as interações interplanos devido às diferenças de caminho de interação. Cada íon de  $Fe^{2+}$  está interagindo com 4 primeiros vizinhos de  $Fe^{2+}$ , através de um íon de  $O^{-2}$  do tipo 1 (aqueles que se situam no mesmo plano dos íons de  $Fe^{2+}$ ) que formariam ângulos de  $\approx 115^\circ$  entre as duas distâncias, uma de  $\approx 2,1$  e outra de  $\approx 3,5$ . Esses caminhos de interações entre os primeiros vizinhos, cuja constante de acoplamento representamos por  $J_1$ , são ilustrados com linhas contínuas na figura 2.15, na qual mostra 4 células unitárias. As interações com os segundos vizinhos, representadas aqui por  $J_2$  e  $J'_2$ , se dão de duas formas distintas, sendo difícil distinguir *a priori* se o caminho de supertroca do tipo  $Fe-O1-O1-Fe$  na direção  $[110]$ , com todos os ângulos valendo  $180^\circ$  e as separações  $Fe-O1$  valendo  $\approx 2,1$  e

$O1-O1$  valendo  $\approx 2,6$ , é mais dominante que o caminho 'do tipo  $Fe-O1-Fe$ , onde os ângulos formados no oxigênio valem  $\approx 160^\circ$  e as distâncias  $Fe-O1$  valem  $\approx 3,5$ , representados pelas linhas pontilhadas e tracejadas respectivamente. Os autores usam o argumento de que os momentos magnéticos alinham-se nas direções  $[110]$  e  $[\bar{1}10]$  para mostrar que as interações de segundos vizinhos são mais fortes do que as dos primeiros vizinhos.

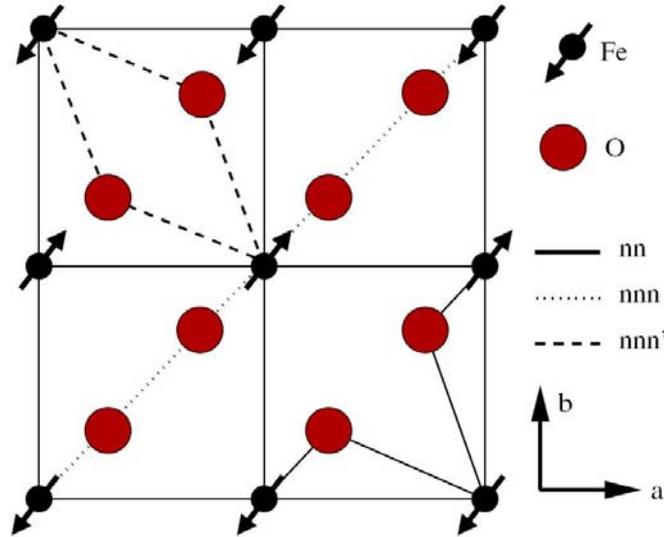


Figura 2.15: Plano basal (001) de quatro células unitárias de  $FeTa_2O_6$  ilustrando os caminhos de troca intra-plano para os primeiros (linha contínua) e segundos (linhas pontilhadas e tracejadas) vizinhos. As setas indicam as direções e sentidos dos momentos magnéticos [40].

Após essa análise acerca dos caminhos de interação no plano  $ab$  do  $FeTa_2O_6$ , os autores sugerem dois modelos para descrever as interações do  $Fe^{2+}$ . O primeiro deles é do tipo Heisenberg 2D, com  $S = 2$  e  $g \approx 2$ ; e o segundo é o do tipo Ising 2D, com  $spin$  efetivo  $S = \frac{1}{2}$ ,  $4 < g_{\parallel} < 10$  e  $g_{\perp} \approx 0$ . Para o primeiro modelo, nenhum ajuste com valores razoáveis do fator de Landé  $g$  foram encontrados. Apenas para o do tipo de Ising, os autores obtiveram um ajuste razoável com um fator  $g = 5,33$  e  $J = -12,1$  K, ilustrado na figura 2.16 com o símbolo “+”. A avaliação dos autores em relação à discrepância desse ajuste na região de alta temperatura é de que os cálculos não levavam em conta as contribuições de van Vleck para os níveis excitados, que seriam quantitativamente importantes nesta região.

Esta mesma equipe de pesquisadores publicou um segundo artigo [43], no qual os ajustes para estimar os valores de constantes de troca modificaram-se drasticamente. Três novos ajustes da contribuição magnética para o calor específico foram feitos para  $FeTa_2O_6$  (círculos na figura 2.14) considerando  $S = 1$  (vide tabela 2.6). O primeiro foi para o caso puramente de Heisenberg, quando  $J_{\perp} = J_{\parallel}$  (curva inferior com linha traço-ponto), obtendo uma constante de troca  $J = -12$  K. O segundo foi para o caso puramente de Ising, quando  $J_{\perp} = 0$  (curva superior com linha tracejada), obtendo  $|J| = 8$  K. E o terceiro ajuste

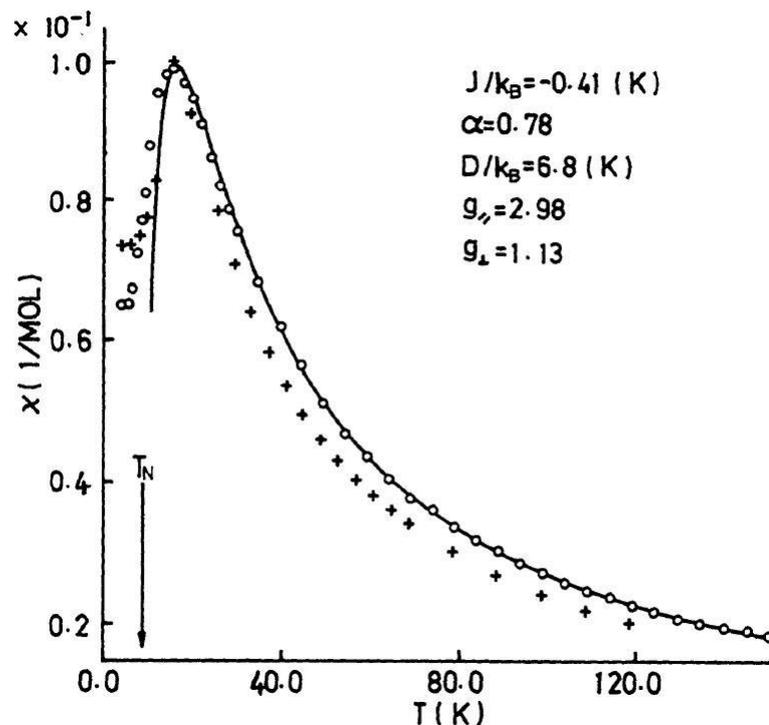


Figura 2.16: Curva de  $\chi(T)$  do  $FeTa_2O_6$  (círculo) ajustada por Eicher et al. [5] (símbolos “+”), e por Muraoka et al. [15] (linha cheia).

considerava o caso em que  $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0,25$ , obtendo  $J_{\parallel} = -16$  K (curva intermediária com linha cheia). Para  $CoTa_2O_6$ , um ajuste de  $C_m$  foi possível usando o modelo de Ising, via soluções de Onsager [30] com  $S = 1/2$  conforme a tabela 2.6. A maior parte da entropia ( $\simeq 91\%$ ) é obtida acima de  $T_N$ . Na figura 2.14, é mostrado  $C_m$  e o ajuste obtido com as constantes de troca  $|J_1| = 11,8$  K e  $|J_2| = 0,2$  K, sugerindo que o composto possui um caráter bastante anisotrópico. A diferença entre os valores experimentais e calculados é atribuída pelos autores a uma possível subtração imprópria da contribuição de rede de  $C_p$ . É inferido ainda que por apresentar um valor negativo de  $\theta$  de Curie-Weiss,  $J_i$  deve ser negativo. E o valor de  $J_1/J_2 \approx 60$  é atribuído ao fato dos cátions  $Co^{2+}$  que mesmo estando arranjados em camadas, as constantes de supertroca dominam cadeias que favorecem uma interação magnética 1D. E finalmente, foram ajustados dois modelos para  $NiTa_2O_6$ : um análogo ao utilizado para  $CoTa_2O_6$ , também com  $S = 1/2$ . Os ajustes obtidos forneceram  $|J_1| = 15,0$  K e  $|J_2| = 0,4$  K, indicando uma situação de cadeias magnéticas dominantes bastante similar como a do  $CoTa_2O_6$  (curva superior com linha cheia). Um outro ajuste foi elaborado para o caso de antiferromagnético de Heisenberg, tomando  $S = 1$ ,  $D < 0$  e acoplamentos isotrópicos ( $J_{\perp} = J_{\parallel}$ ). A curva inferior tracejada foi obtida com  $D/|J| = -20$  e  $|J| = -15$  K. As discrepâncias entre o observado e o calculado novamente foram atribuídas às incertezas da subtração da contribuição de rede dominantes em altas temperaturas.

O terceiro artigo sugerindo um modelo para o comportamento magnético do  $FeTa_2O_6$ ,

é o de Muraoka et al. [15]. Esses autores consideram que a explicação envolvendo as contribuições de van Vleck para a discrepância admitida por Eicher et al. [5] não era suficiente para justificar tamanha diferença de valores, uma vez que tais contribuições estão na ordem de  $10^{-4}$  ( $emu/mol \cdot Oe$ ). Propõe-se no trabalho uma expansão em séries de temperatura considerando o sistema bidimensional, com  $S = 2$  e seguindo um hamiltoniano para uma célula quadrada, que leva em conta as contribuições de primeiros e segundos vizinhos, uma anisotropia alinhada na direção do eixo fácil dos octaedros de oxigênio e um termo de Zeeman com os fatores  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ . Uma discussão mais detalhada desse modelo encontra-se na seção 3.3.1.1. Um ajuste razoável, traçado com a linha cheia na figura 2.16, foi obtido com os valores  $J_1/k_B = -0,41$  K;  $\alpha(\equiv J_2/J_1) = 0,78$ ;  $D/k_B = 6,8$  K;  $g_{\parallel} = 2,98$  e  $g_{\perp} = 1,13$ .

Weitzel e Klein [44] e Eicher et al. [5] publicaram resultados obtidos a partir de difração de nêutrons (DN) do  $FeTa_2O_6$ . Ambos os difratogramas medidos acima de  $T_N$  mostraram somente os picos cristalográficos da estrutura atômica, ao passo que abaixo de  $T_N$  foi possível observar novas reflexões em baixos ângulos, consistentes com uma ordem magnética 3D.

Os autores informam que esse novo conjunto de reflexões pôde ser indexado considerando dois modelos diferentes. O modelo I, levando em conta uma célula magnética do tipo  $(2a, b, 2c)$ , ou  $(a, 2b, 2c)$  devido à simetria tetragonal; e o modelo II através de uma célula magnética do tipo  $(2a, 2b, 2c)$ . A diferença básica entre esses dois modelos está relacionada às direções dos momentos magnéticos dos íons de  $Fe^{2+}$ . As figuras 2.17a e 2.17b ilustram os modelos I e II, respectivamente.

No modelo I, os momentos magnéticos ordenam-se nos planos  $ab$  e na direção  $[001]$ . O ordenamento é antiferromagnético ao longo das direções  $[100]$  e  $[001]$ , e ferromagnético enquanto ao longo da direção  $[010]$ . Já o modelo II é mais complexo e pode ser pensado como duas sub-redes do modelo I, deslocadas de um vetor  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  e com os momentos da sub-rede girados de  $90^\circ$  em relação à primeira. Assim, os momentos magnéticos da primeira sub-rede estariam alinhados na direção  $[110]$  e os momentos da segunda sub-rede alinhados na direção  $[\bar{1}10]$ .

Porém, os difratogramas de DN para os modelos I e II são indistinguíveis, conforme inferem Weitzel e Klein [44] e Eicher et al. [5]. Fez-se mister, portanto, o uso de outra técnica de medida, tal como a espectroscopia Mössbauer (EM), capaz de indicar a orientação relativa dos momentos magnéticos. Takano e Takada [41] fizeram medidas de EM dos íons de  $Fe^{2+}$  alinhados a  $20^\circ$  do eixo  $c$ , claramente inconsistentes com os ajustes de DN segundo Eicher et al. [5]. Destaca-se outra publicação acerca da EM do  $FeTa_2O_6$ , que é o trabalho de Zawislak et al. [6]. Foram tomados espectros em 15, 10, 9,75 e 4,2 K. Os espectros medidos acima de 10 K (figura 2.18) foram ajustados através de um dubleto quadrupolar típico de um material em seu estado paramagnético. Abaixo de 9,75 K, surgem picos de absorção bastante assimétricos, típicos de uma transição de fase

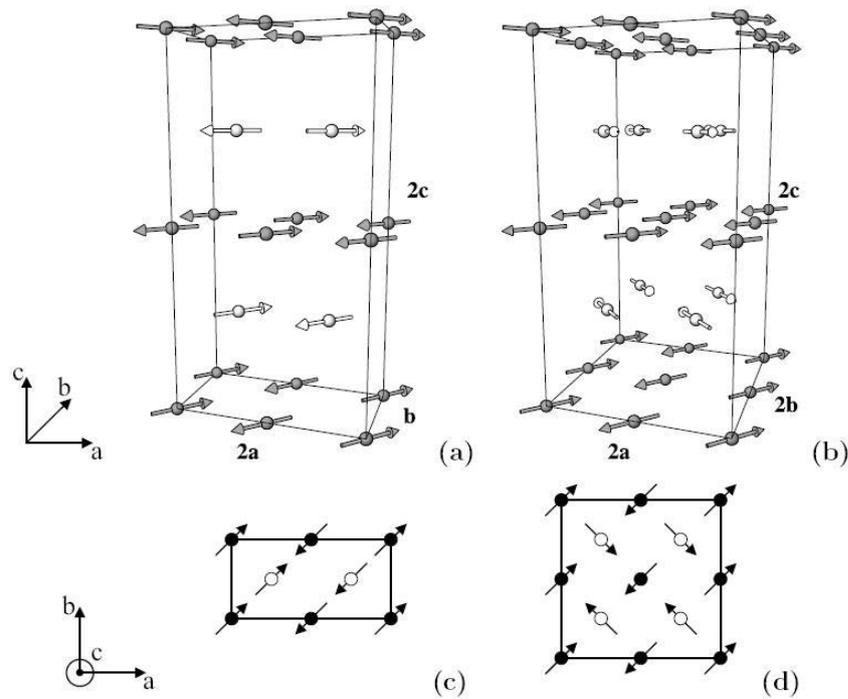


Figura 2.17: Modelos (a) I ( $2a, b, 2c$ ) e (b) II ( $2a, 2b, 2c$ ) para estrutura magnética do  $FeTa_2O_6$  propostos por Eicher et al. [5]. Aparecem ilustrados somente os íons de  $Fe^{2+}$  localizados nos vértices (íons escuros) e nos centros (íons claros). Em (c) (d) são ilustradas as representações 2D dos dois primeiros planos atômicos das estruturas.

magnética.

Eicher et al. [5] simularam espectros Mössbauer para os casos em que (a) todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção (modelo I), e (b) todos os momentos magnéticos estão orientados conforme as direções principais dos octaedros de oxigênio que os envolvem (modelo II). No artigo, foi definido  $\theta$  como o ângulo entre as direções dos momentos magnéticos nos planos  $z = 0$  e  $z = \frac{1}{2}$ , de tal forma que o ângulo polar em (a)  $\theta = 0^\circ$ , e em (b)  $\theta = 90^\circ$ . Ambas as simulações mostradas na figura 2.19, foram feitas considerando os momentos magnéticos no plano  $ab$ , ou seja, com o ângulo azimutal  $\phi = 0^\circ$ . Como podemos perceber, a figura 2.19b, simulada para o caso onde as direções dos momentos magnéticos entre os planos adjacentes estão orientadas perpendicularmente, corresponde à forma dos espectros de Mössbauer tomada em 4,2 K do  $FeTa_2O_6$ , mostrada na figura 2.18.

Dessa forma, Eicher et al. [5] concluíram que o modelo II, ilustrado na figura 2.17b, é a opção correta para a configuração magnética do composto  $FeTa_2O_6$ . Os valores finais obtidos por Eicher et al. [5] foram de fato  $\theta = 6^\circ$  e  $\phi = 0^\circ$ , ou seja, com os momentos magnéticos paralelos aos eixos principais dos octaedros de oxigênio, sejam os íons dispostos nos vértices ou nos centros. Os valores do momento ordenado no sítio do  $Fe^{2+}$ , obtidos via DN, foram reportados como  $4,01$  e  $3,69 \mu_B$  por Weitzel e Klein [44] e Eicher et al. [5], respectivamente.

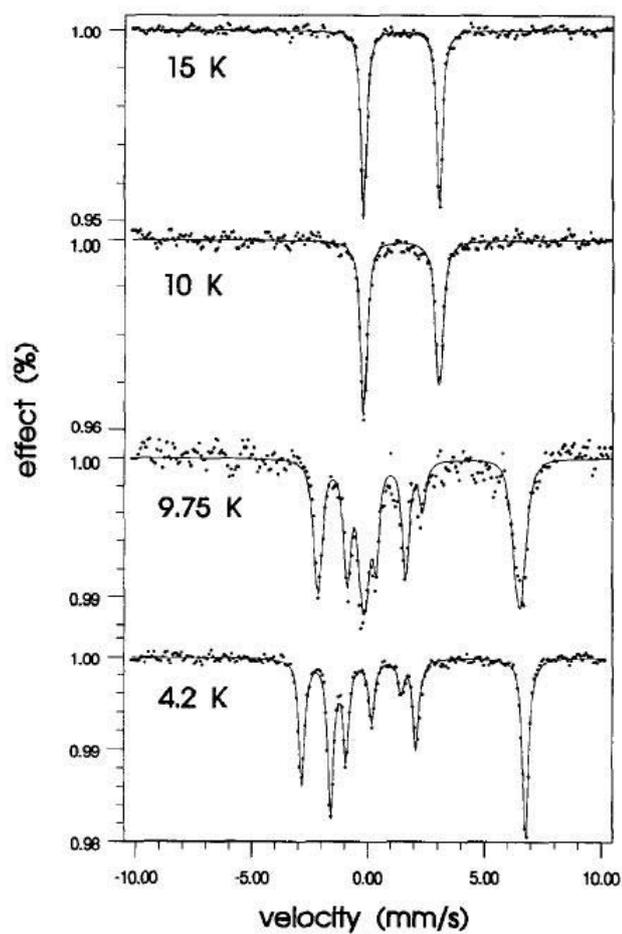


Figura 2.18: Espectros Mössbauer para o  $FeTa_2O_6$ , obtidos por Zawislak et al. [6] nas temperaturas indicadas.

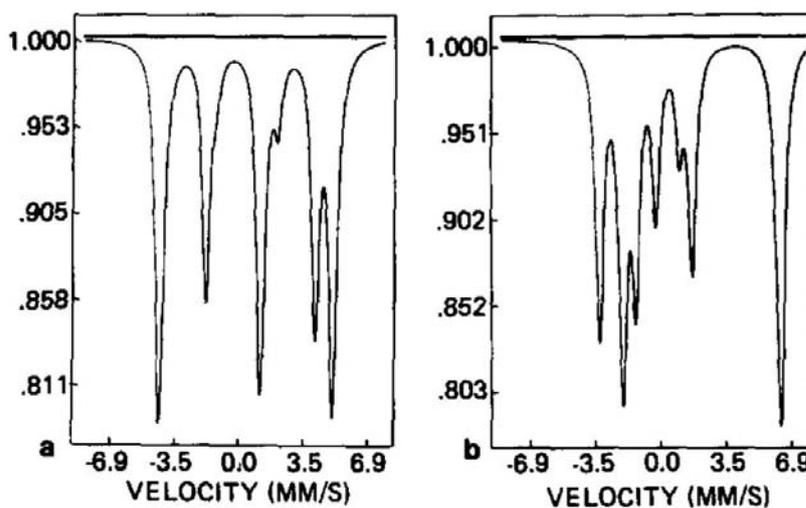


Figura 2.19: Simulações de espectros de Mössbauer feitos por Eicher et al. [5] para os casos quando (a)  $\theta = 0^\circ$  e  $\phi = 0^\circ$ ; e (b)  $\theta = 90^\circ$  e  $\phi = 0^\circ$ .

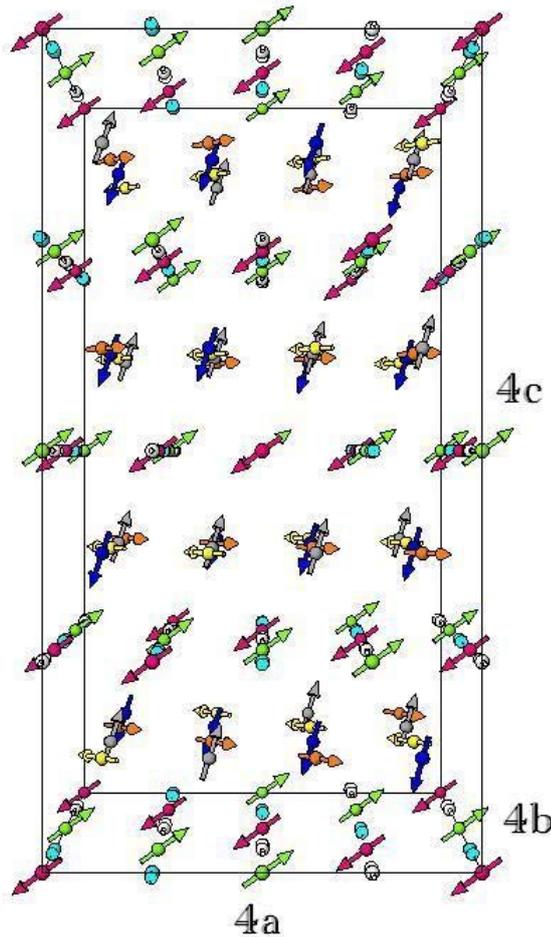


Figura 2.20: Modelo proposto por Reimers et al. [3] para a estrutura magnética do  $CoTa_2O_6$ . Aparecem ilustrados apenas os íons  $Co^{2+}$ .

Para  $CoTa_2O_6$ , os resultados obtidos a partir de difração de nêutrons foram publicados por Reimers et al. [3]. A estrutura magnética obtida pelos autores foi considerada significativamente mais complexa que a do  $FeTa_2O_6$ . A menor célula que indexava todos os picos magnéticos era  $(2\sqrt{2}a, 2\sqrt{2}a, 4c)$ , que corresponde no sistema de eixos cristalográficos a  $(4a, 4b, 4c)$ . Todas as reflexões magnéticas puderam ser indexadas com um vetor de propagação magnética  $\vec{k} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . A configuração magnética foi descrita como duas sub-redes com momentos magnéticos dispostos de forma helicoidal. Entretanto, não foi possível refinar tal modelo via método Rietveld. Os autores usaram uma alternativa mais elaborada, a partir da expansão dos vetores de spin em termos das suas componentes de Fourier.

Não serão tratados aqui os detalhes desta expansão. No entanto, uma discussão acerca desses resultados é feita na seção 4.2.2.1. O módulo do momento magnético obtido foi de  $3,31 \mu_B$ . A figura 2.20 foi feita a partir do modelo proposto por Reimers et al. [3].

Já para  $NiTa_2O_6$ , Ehrenberg et al. [8] investigaram sua estrutura magnética com medidas de difração de nêutrons. Os autores encontraram 4 sítios magnéticos distintos

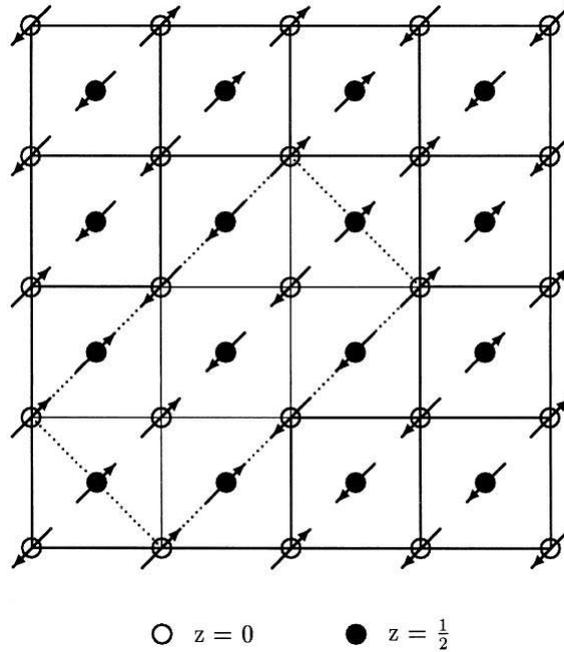


Figura 2.21: Representação esquemática dos arranjos de spins no plano tetragonal  $ab$  para  $NiTa_2O_6$ . As linhas pontilhadas indicam uma possível escolha para a célula magnética unitária.

para  $Ni^{2+}$ , e em todos eles, os momentos magnéticos eram restritos ao plano  $ab$ . A célula magnética obtida foi  $(4a, 4b, 2c)$ , que pode ser indexada pelos vetores  $\vec{k} = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ . Os autores descreveram a configuração magnética do  $NiTa_2O_6$  como todos os momentos magnéticos alinhados paralelamente à direção  $[110]$  (análogo ao modelo I de  $FeTa_2O_6$  ilustrado na figura 2.17-a), e configurados em um arranjo ferromagnético ao longo da direção  $[\bar{1}10]$  e antiferromagnético ao longo da direção  $[110]$ , como mostra a figura 2.21.

O módulo do valor obtido para os momentos magnéticos em 1,5 K foi de  $1,6\mu_B$ . Os autores conjecturam que os spins não estão completamente ordenados por diferirem do valor esperado de  $2\mu_B$  (vide tabela 2.1).

## 2.5 Bicriticalidade em $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$

Como vemos na tabela 2.4, as configurações magnéticas do  $FeTa_2O_6$  e do  $CoTa_2O_6$  são distintas. Explorando estas diferenças, Kinast et al. [9, 10] sintetizaram o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  a fim de estudar suas estruturas magnéticas. Este sistema possui 3 configurações magnéticas diferentes, uma para as amostras ricas em  $Fe$  (com  $0,46 < x \leq 1$ ), outra exclusiva para a amostra  $CoTa_2O_6$  e uma terceira para as amostras ricas em  $Co$  (com  $0 < x < 0,46$ ). Na figura 2.22 é mostrado o refinamento dos difratogramas medidos em 1,6 K das amostras  $Fe_{0,36}Co_{0,64}Ta_2O_6$ ,  $Fe_{0,46}Co_{0,54}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,52}Co_{0,48}Ta_2O_6$ . É notável que há uma coexistência de duas fases magnéticas presentes no composto  $Fe_{0,46}Co_{0,54}Ta_2O_6$ , onde os triângulos vazados referem-se às reflexões magnéticas indexadas pelos vetores de

propagação  $\vec{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $\vec{k}_1' = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; e os triângulos cheios indicam as reflexões magnéticas referentes aos vetores de propagação  $\vec{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  e  $\vec{k}_2' = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ .

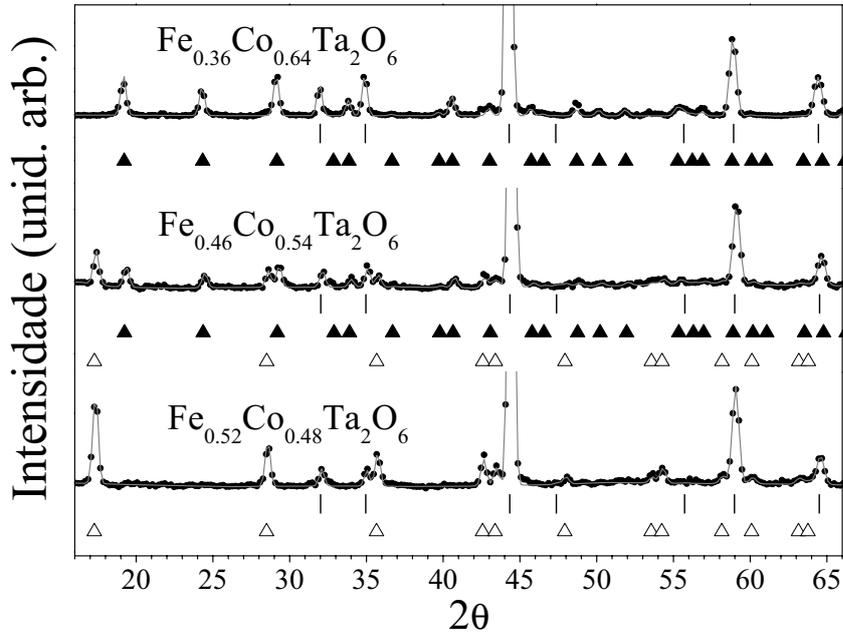


Figura 2.22: Difração de Nêutrons tomadas em 1,6 K para amostras próximas ao ponto bicrítico para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  [9, 10].

O diagrama de fases  $T_N \times x$ , ilustrado na figura 2.23, mostra que o sistema possui comportamento bicrítico em  $x = 0,46$  e  $T_N = 4,9$  K (representado por  $\bullet$ ), e que esta coexistência de fases magnéticas se mantém em temperaturas abaixo de 4,9 K (representada por  $\circ$ ). É interessante notar que é justamente nesta concentração ( $x = 0,46$ ) que ocorre um mínimo na temperatura de Néel em relação às outras concentrações, levando a crer em ser realmente o mínimo em toda extensão de  $x$ .

Outra curiosidade é referente ao diagrama de intensidades dos momentos magnéticos desse sistema. Ao observarmos a figura 2.24, vemos que ocorre novamente um mínimo na mesma concentração do mínimo observado no diagrama  $T_N \times x$  na figura 2.23, ou seja, a de coexistência de fases magnéticas em  $x = 0,46$ . Nenhuma correlação entre estes três fenômenos observados foi estabelecida até o momento.

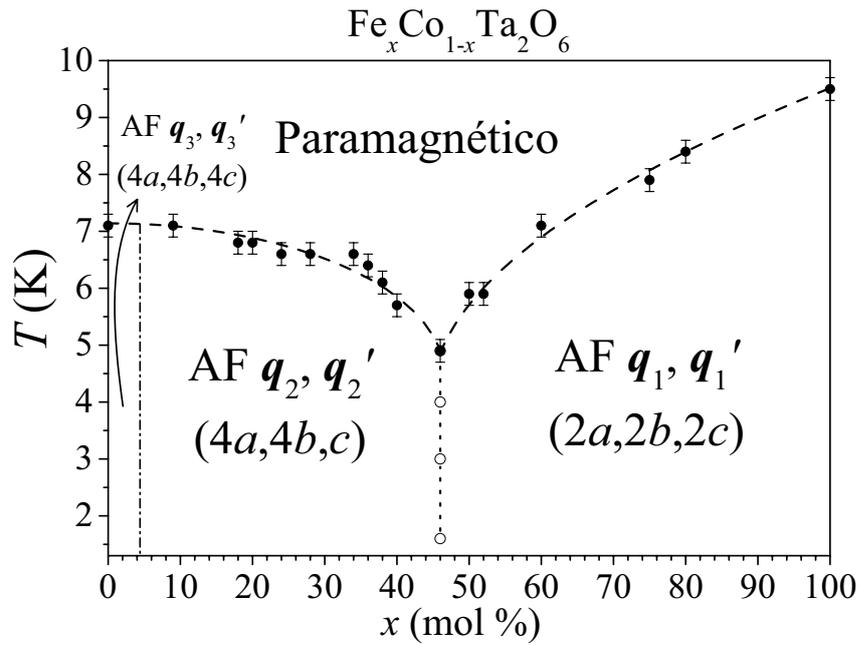


Figura 2.23: Diagrama de fases  $T_N \times x$  para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  [9, 10].

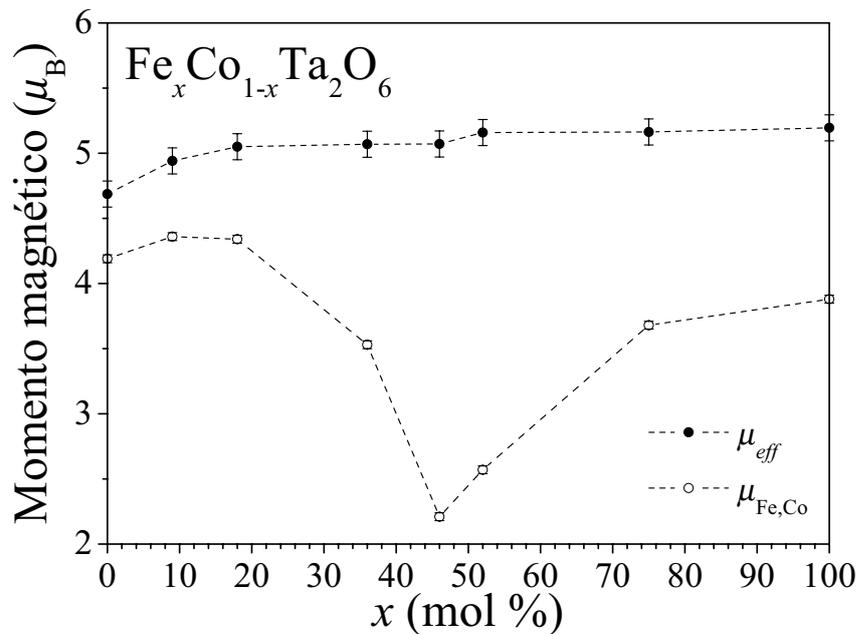


Figura 2.24: Variação da intensidade dos momentos magnéticos nos sítios  $Fe^{2+}/Co^{2+}$  obtidos a partir de DN a 1,6 K, e dos momentos magnéticos efetivos em altas temperaturas obtidos a partir das medidas de  $\chi(T)$  para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  [10].

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

### 3.1 Preparação das Amostras

O composto  $FeTa_2O_6$  foi preparado a partir de misturas estequiométricas de  $Fe$  metálico,  $Fe_2O_3$  e  $Ta_2O_5$ . Estes pós, imersos em etanol, foram misturados e moídos até atingirem uma homogeneidade e uma granulação aproximada de 320 mesh. Pastilhas obtidas por compactação com aplicação de 2,5 T foram submetidas a um tratamento térmico em vácuo (pressão de aproximadamente  $10^{-5}$  Torr) a uma temperatura de 1373 K durante intervalos de tempo entre 24 e 30 h.

Já as amostras de  $NiTa_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$  foram preparadas a partir de misturas estequiométricas de  $NiO$  e  $Ta_2O_5$ , e de  $Co_3O_4$  e  $Ta_2O_5$ , respectivamente. Após a moagem e o empastilhamento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 1573 K para  $NiTa_2O_6$  e de 1373 K para  $CoTa_2O_6$ , com o mesmo procedimento anterior, porém, para estes compostos, o tratamento térmico foi em ar. As amostras do sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ,  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  foram preparadas com misturas estequiométricas de  $FeTa_2O_6$ ,  $NiTa_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$ , tratadas termicamente em 1573 K (sob vácuo), 1573 K (ao ar) e 1373 K (sob vácuo), respectivamente.

Para medidas de difração de raios-X foram utilizadas amostras com massa em torno de 300 mg, para a susceptibilidade magnética e magnetização foram necessários uma média de 250 mg, e para medidas de difração de nêutrons, foram utilizadas aproximadamente 3 g. Iniciamos sempre com medidas de raios-X para verificar a qualidade das amostras. Se aprovadas, realizamos, em seguida, medidas de susceptibilidade e magnetização, e por último a DN, pois após esta medida, a amostra fica radioativa e proibida de ser reutilizada por um período variável dependendo dos elementos químicos do composto e predeterminado pelos funcionários da radioproteção do *ILL*.

As amostras que apresentaram reflexões cristalográficas espúrias foram descartadas ou retratadas a fim de se obter amostras puras, pois uma leve quantidade de impureza reflete numa variação do valor real de  $x$ , que, dependendo de sua proximidade de uma

região crítica, pode modificar completamente a sua estrutura magnética, dando uma falsa informação. Isto acontece, como é visto no capítulo 4, porque esta região apresenta uma faixa estreita  $\Delta x \approx 0,03$ , o que torna sua determinação não trivial. Por isso, a exigência de amostras com fase única e bem cristalizadas é de fundamental importância.

Em particular, as amostras do composto  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  são mais susceptíveis às falhas na sua síntese devido a algumas condições cruciais: (i) a necessidade de forçar a redução de oxidação do ferro para 2+, implica que a amostra deverá ser sintetizada em vácuo; (ii) a metodologia utilizada foi inseri-las numa cápsula de quartzo, fechá-la em alto vácuo para serem levadas ao forno; (iii) o elemento Ni requer uma temperatura de 1573 K para formar a ligação química  $NiTa_2O_6$ , entretanto, o ponto de fusão do quartzo é de apenas 1473 K. Para contornar esta incompatibilidade, as paredes das cápsulas foram reforçadas numa espessura média de 4 mm, e mesmo assim, o sucesso não chega a 100%, nos custando perda de material (amostras, quartzo, desgaste de resistências do forno etc.) e, principalmente, consumindo muito tempo.

## 3.2 Difração de pó

### 3.2.1 Fundamentos gerais

A denominação de *pó* é comumente utilizada, mas na realidade, seria mais correto empregar o termo de *amostra policristalina*. Um amostra policristalina ideal é constituída de uma enorme quantidade de pequenos cristalitos orientados aleatoriamente. Assim, sempre há cristalitos em determinada orientação para satisfazer a condição de espalhamento de Bragg. Mas, para isso, é mister que o tamanho de grão seja muito pequeno, pois o tamanho de grão pode influenciar no grau de orientação preferencial. Estes problemas são geralmente mais críticos para DRX do que para DN. Os difratômetros para o método de pó dão uma projeção unidimensional do espaço recíproco tridimensional. Classicamente, os dados obtidos em um difratômetro consistem na forma de um diagrama com um certo número de contagem (fóton ou nêutron) para cada ângulo  $2\theta$ . O maior problema no uso da difração em pó é a perda de informações devido às superposições de reflexões equivalentes.

### 3.2.2 Tratamento de dados - O método Rietveld

Em comparação com a difração em monocristais, a principal dificuldade da difração em pó reside na redução a uma dimensão das três dimensões do espaço recíproco. Ele resulta de um cobertura angular das reflexões de Bragg ligada à qualidade da resolução instrumental. Portanto, é bastante delicado determinar precisamente as contribuições respectivas de cada reflexão sobre um domínio angular dado. A resolução deve ser tanto maior quanto menor for a simetria do composto. Por outro lado, a utilização de métodos de ajuste de perfil permite de extrair as intensidades  $I_{hkl}$  necessárias à resolução estrutural.

Há vários métodos para esse fim, como o *ajuste de reflexões individuais* que consiste em ajustar uma função analítica sobre uma reflexão sem nenhuma referência à rede ou à estrutura cristalográfica do composto; o *ajuste de reflexões totais com vínculo à rede* em que o conjunto do diagrama é analisado sem um modelo estrutural de referência, mas necessita do conhecimento aproximado dos parâmetros de rede.

Com o advento do Método Rietveld (MR) [14], foi possível analisar as reflexões simultaneamente, tornando a qualidade de refinamento estrutural muito superior. Este ano comemora-se o quadragésimo primeiro aniversário de um dos famosos artigos escritos por H. M. Rietveld, introduzindo o método de análise de estrutura cristalina. Inicialmente, este método era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente nos últimos 30 anos, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raio-X [45]. Uma adaptação foi necessária, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes. Desde então, o método vem sendo rotineiramente utilizado para caracterização estrutural.

O método consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados. Este ajuste é realizado através do método dos mínimos quadrados, com o qual minimiza-se uma função do tipo [46]

$$M = \sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 \quad (3.1)$$

Onde  $i$  corresponde a cada ponto medido,  $w_i$  é o peso estatístico associado à medida do  $i$ -ésimo ponto,  $y_i(obs)$  é a intensidade experimental e  $y_i(calc)$  é a intensidade calculada na posição  $2\theta_i$ .

O que o MR estabelece são as expressões para o cálculo dos picos da curva teórica através dos parâmetros informados pelo usuário. Esses parâmetros são refinados iterativamente cujo processo de convergência é a minimização, resultando no ajuste da curva teórica. O procedimento de ajuste envolve a manipulação de dois tipos de parâmetros:

- Parâmetros do perfil difratométrico: são relacionados com o aspecto geométrico da estrutura cristalina, ou seja, os parâmetros da célula unitária ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), largura de linha (modelada pela expressão da largura de linha à meia altura  $H_k$  como função do ângulo de contagem:  $H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ , onde  $U$ ,  $V$  e  $W$  são os parâmetros de ajustes), ponto zero do contador, assimetria dos picos e orientação preferencial. Esses parâmetros definem a posição e a forma de linha.
- Parâmetros estruturais: são relacionados com os aspectos físicos da estrutura cristalina, tais como fator de escala, fator de temperatura, posições atômicas, parâmetro isotrópico de temperatura para cada átomo e o número de ocupação para cada átomo.

A qualidade do refinamento experimental pode ser estimada através de um conjunto de índices, como fator de perfil  $R_p$ , fator ponderado  $R_{wp}$ , fator de Bragg  $R_B$ , fator esperado  $R_{exp}$ , e o  $\chi^2$ . Dentre estes, o fator de Bragg representa a referência mais fidedigna por não se alterar em virtude das medidas com equipamentos diferentes ou de estatísticas diferentes para uma mesma amostra. Para maiores detalhes acerca dos fatores de qualidade de ajuste, o leitor pode consultar o manual do FullProf [47].

Em suma, o MR possibilita a determinação de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, número de ocupação, identificação de impurezas entre outras. Existem vários programas elaborados para a implementação do Método Rietveld, destacando-se entre eles o programa FullProf, disponível na internet através do endereço <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>.

### 3.2.2.1 Refinamento de estruturas magnéticas

O método Rietveld é acrescido de alguns fatores quando o difratograma apresenta reflexões de origem magnética obtidas com DN. As reflexões cristalográficas do composto são as mesmas acima e abaixo da temperatura de ordenamento magnético. De tal forma que serão tratados aqui apenas as reflexões magnéticas. Uma fase magnética pode ser descrita de várias formas, porém destacaremos duas que são as mais usadas para as estruturas antiferromagnéticas comensuráveis, tais como as estudadas neste trabalho. Tal como nos ajustes para as estruturas cristalinas, é mister partir de um modelo inicial a fim de ajustar a configuração magnética do sistema.

Para estruturas ferromagnéticas, algumas reflexões cristalinas sofrem aumento de intensidade quando a amostra passar para o seu estado ordenado. Isto pode ser entendido facilmente, visto que a simetria cristalográfica é idêntica à magnética. Para as estruturas antiferromagnéticas, surgem novas reflexões, pois os átomos serão descritos não apenas por sua posição, mas também pela direção, sentido e intensidade do seu momento magnético, os quais não serão todos idênticos, como em uma estrutura ferromagnética.

As estruturas antiferromagnéticas podem ser classificadas em comensuráveis ou incomensuráveis. As do primeiro tipo são caracterizadas por possuírem um vetor de propagação cujas componentes são todas racionais. Ao passo que estruturas incomensuráveis possuem vetores de propagação com pelo menos uma componente irracional, exigindo um tratamento mais complexo que vai além dos objetivos propostos neste trabalho.

No caso de estruturas antiferromagnéticas comensuráveis, a configuração do sistema pode ser descrita de duas formas: a primeira delas é através da célula magnética inteira, onde devem ser levados em conta os parâmetros de rede da célula magnética, as posições atômicas dos átomos magnéticos e as possíveis operações de simetria e seus momentos; a segunda maneira para a descrição do modelo é através do vetor de propagação magnética associado aos parâmetros de rede da célula cristalográfica e do momento magnético do átomo localizado na origem.

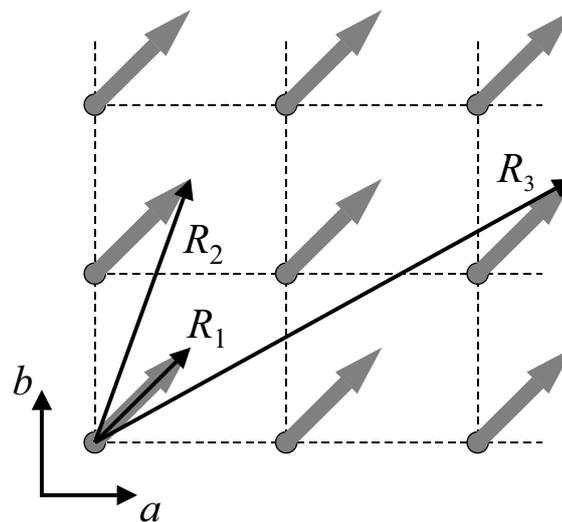


Figura 3.1: Representação esquemática para indexação das reflexões magnéticas na DN.

Dependendo da maneira utilizada, as reflexões magnéticas também são indexadas de forma diferentes. Fazendo-se a descrição da célula magnética inteira, as reflexões magnéticas serão indexadas com números inteiros, tal como os índices de Miler para os picos cristalográficos, porém levando em conta os parâmetros da célula magnética. Se for utilizado um vetor de propagação, os picos magnéticos são indexados com números fracionários. Um esquema para esse tipo de indexação é ilustrado na figura 3.1, para o exemplo, no plano  $ab$ , de uma estrutura com vetor de propagação  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . As setas largas, sobre os átomos, NÃO representam os seus momentos magnéticos, mas sim os vetores de propagação usados para ilustração de como chegar aos índices das reflexões magnéticas. A primeira reflexão,  $R_1$ , é representada pelo vetor com início no átomo localizado na origem e final no vetor de propagação. Assim, a “reflexão”  $R_1$  seria indexada como  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , ou seja, com componentes iguais aos do vetor de propagação. A reflexão  $R_2$  seria indexada como  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0)$ . E finalmente, a reflexão  $R_3$  seria indexada como  $(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, 0)$ , conforme o vetor dessa reflexão. No difratograma, as reflexões aparecem em ordem crescente conforme os seus índices.

O vetor de propagação para uma estrutura magnética pode ser comparado a um grupo espacial para uma estrutura cristalina. Através do vetor de propagação e da relação

$$\vec{M}(\vec{R}) = \vec{M}_0 e^{i\vec{R} \cdot \vec{q}},$$

são definidos os momentos magnéticos em todo o espaço em função de  $\vec{M}_0$ , que é o momento magnético no átomo localizado na posição  $\vec{R} = (0, 0, 0)$ . As principais vantagens de descrever uma estrutura magnética dessa forma estão relacionadas com a praticidade e obtenção correta das intensidades do momento.

Pode-se identificar o vetor de propagação de uma estrutura magnética de várias formas. A primeira delas é a tentativa de ajuste de diversos vetores até alcançar as componentes corretas. Tal procedimento só é factível quando tem-se disponível um programa de ajuste de estruturas magnéticas, como por exemplo o FullProf [48]. Uma maneira alternativa, é identificar a célula magnética em termos da célula cristalográfica e inverter os coeficientes da célula identificada. Por exemplo, uma célula magnética do tipo  $(4a, 2b, c)$  provavelmente é indexada pelo vetor de propagação  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$  (a terceira componente vale “0”, mas poderia valer “1”, pois é feita a redução para valores menores que a unidade). Uma célula magnética do tipo  $(2a, b, 3c)$  provavelmente será indexada pelo vetor de propagação  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{3})$ . O termo “provavelmente” foi empregado porque esse procedimento só é válido para estruturas magnéticas sem eixos helicoidais, cujos vetores de propagação envolvem componentes imaginárias. Neste trabalho, todos os vetores de propagação possuem componentes reais e foram identificadas dessa maneira.

Já para a identificação da direção e sentido do momento magnético do átomo localizado na origem, não há regras nem procedimentos que garantam sucesso. Quando estiverem sendo tratados sistemas fortemente anisotrópicos, colocam-se os momentos nas direções dos eixos fáceis. Caso os ajustes não gerem bons resultados, deixa-se refinar os ângulos polares e azimutais para a obtenção de  $\vec{M}_0$ . Contudo, no caso de amostras policristalinas, resultados sem sentido físico poderão ser observados.

Existem casos especiais, em que as direções de todos os momentos magnéticos são facilmente identificadas. Isso acontece quando uma reflexão magnética possui intensidade nula. Conforme mostra a expressão do fator de estrutura magnética na equação 3.2, só entram no cálculo as componentes perpendiculares dos momentos magnéticos. O fator de estrutura magnética é escrito segundo o modelo de densidade localizada em torno dos átomos magnéticos:

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(k)}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i \vec{k}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.2)$$

onde  $M_j$  é o momento magnético do  $j$ -ésimo átomo (em unidades de magneton de Bohr),  $r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2}$  é o raio de Bohr,  $\gamma = 1,913$  representa o valor do momento magnético do nêutron em magnetons de Bohr nucleares,  $f_j(k)$  é o fator de forma magnético (transformada de Fourier da densidade eletrônica e magnética) que traduz o fato da amplitude de interação entre os nêutrons e os spins dos elétrons ser uma função de  $\vec{k}$ . Os valores de  $f_j(k)$  são calculados teoricamente e tabelados para os diferentes elementos. Na equação 3.2, aparece de fato  $M_j^\perp$ , que é a projeção de  $M_j$  sobre o plano perpendicular ao vetor de espalhamento  $\vec{k}$ . A figura 3.2 ilustra a componente  $M_j^\perp$ .

Assim, quando uma reflexão magnética descrita pelos índices  $(o, p, q)$  apresenta intensidade nula, isso significa que todos os momentos magnéticos estão alinhados conforme a direção  $\langle opq \rangle$ . Ou seja, não existem componentes de momento perpendiculares a essa direção que possam dar origem a essa reflexão, tal como prediz a equação 3.2. Por

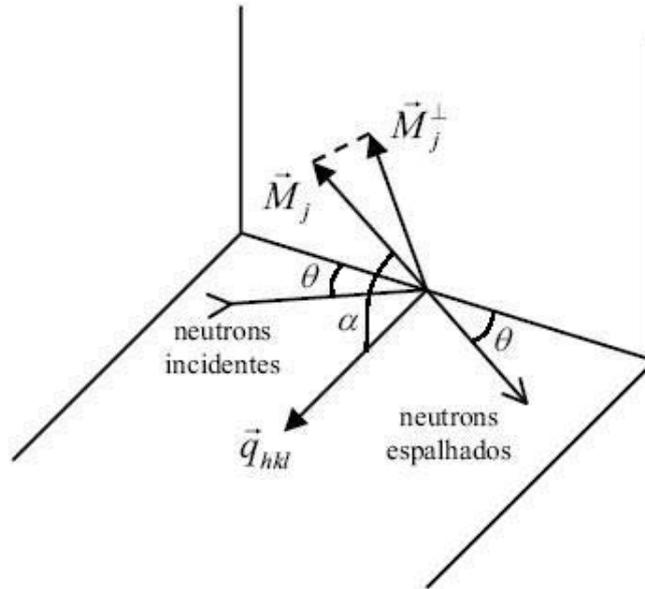


Figura 3.2: Definição de  $M_j^\perp$ .

exemplo, se a reflexão magnética identificada com os índices  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  possui intensidade nula, todos os momentos da estrutura estarão alinhados na direção  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$ . Se existir mais de um vetor de propagação, cada um para uma família de átomos magnéticos, e mesmo assim houver uma reflexão nula, isso significa que cada família de átomos possui todos os seus momentos alinhados conforme aquela reflexão magnética.

Um caso mais especial ainda acontece quando a primeira reflexão magnética é nula. Os mesmos números fracionários que são os índices da primeira reflexão, descrevem as componentes do vetor de propagação da estrutura. Assim, se a primeira reflexão é nula, os momentos magnéticos estarão todos alinhados na mesma direção do vetor de propagação. Por exemplo, uma estrutura magnética que possui o primeiro pico magnético com intensidade nula e que é indexada com o vetor de propagação  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , possui todos os momentos magnéticos paralelos ou antiparalelos à direção  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ . Novamente isto acontece devido à ausência de componentes perpendiculares que possam dar origem a essa reflexão.

Existem algumas estruturas que são descritas por dois vetores de propagação. Essas estruturas são denominadas na literatura como duplo-q. Alguns casos de estruturas desse tipo utilizam os dois vetores aplicados em todos os átomos magnéticos, e outras em que cada vetor é aplicado a uma família específica de átomos. Por exemplo, estruturas com mais de uma espécie magnética podem apresentar diferentes vetores de propagação, um para cada tipo de átomo.

### 3.2.2.2 Ajuste de DRX e DN

Para realizar os ajustes dos difratogramas de DRX e DN aplicando o MR, foi utilizado o programa FullProf de autoria de Rodriguez-Carvajal [48], que vem junto com o pacote

de ferramenta de visualização de gráficos de refinamento WinPlotR.

As linhas de base dos difratogramas de raios-X utilizadas neste trabalho têm a forma de um polinômio de grau 5, ou seja, com 6 parâmetros refináveis. Para tais difratogramas ainda foram refinados os parâmetros de rede, fator de escala, origem de escala,  $\eta$ ,  $X$ , os parâmetros de largura de linha para as duas radiações de Cu, parâmetros de assimetria, posições atômicas e fatores de temperatura isotrópicos. Os números de ocupação foram definidos como os valores nominais conforme as fórmulas químicas dos respectivos compostos.

Para a DN, as linhas de base foram definidas através de um conjunto de pontos interpolados. Os demais parâmetros refinados foram parâmetros de rede, origem de escala, os 3 parâmetros de largura de linha de radiação monocromática, parâmetros de assimetria e posições atômicas. Os números de ocupação foram definidos tal como na DRX. Os parâmetros de origem magnética refinados foram as intensidades dos momentos magnéticos do *Fe*, *Co* e *Ni*. Um único fator de escala foi utilizado para ambas as estruturas cristalográfica e magnética.

### 3.2.3 O programa FullProf

O código-fonte do programa está escrito em Fortran 77, organizado de modo a ser facilmente adequado para diferentes computadores e sistemas operacionais.

Aqui relacionamos as principais características do programa:

- Escolha de uma função de linha (gaussiana, lorentziana, dois tipos de lorentzianas modificadas, pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase;
- Realiza refinamentos em dados difratados por nêutrons e raios-X;
- Uso de uma ou duas larguras de linhas de difração ( $K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$ );
- A linha de base experimental pode ser refinada com um polinômio de grau 5 ou interpolada com pontos tomados manual ou automaticamente.
- Refinamento de até 8 fases em um mesmo difratograma;
- Possibilidade de duas funções de orientação preferencial;
- Possibilidade de correção para absorção atômica;
- Ajustes múltiplos de uma mesma amostra medida em condições distintas, como temperatura, seguido de uma visualização tridimensional da evolução dos picos e das variações dos parâmetros de ajuste, como por exemplo os parâmetros da célula unitária ou dos momentos magnéticos.

- Facilidade quanto à visualização de gráficos através do programa WinPlotr.

Para executar o programa é preciso que o usuário crie um arquivo com os parâmetros iniciais (\*.pcr) para o refinamento. A cada execução do programa, este arquivo é atualizado automaticamente. Em caso de uma considerável divergência relativa ao ajuste precedente, o programa mantém o arquivo \*.pcr inalterado como segurança e cria um arquivo \*.new com parâmetros considerados divergentes por ele. Outros arquivos são criados concomitantes dentro do diretório onde há o \*.pcr, como o arquivo \*.prf que fornece os dados de entrada para o programa gráfico; o arquivo \*.sym que contém uma lista dos operadores de simetria do(s) grupo(s) espacial(ais) correspondentes às diferentes fases; o arquivo \*.hkl que pode ser tanto de entrada como de saída, ele contém a lista completa das reflexões, índices de Miller, multiplicidade, espaçamento interplanar,  $2\theta$ , largura de linha, intensidade observada, intensidade calculada, diferença entre essas intensidades. Há ainda o arquivo \*.rpa, que contém um sumário dos parâmetros refinados; o arquivo \*.sum, com parâmetros refinados e seus desvios padrão, bem como o índices de qualidade de ajuste; e, finalmente, o arquivo \*.out, contendo todos os parâmetros de ajuste e variáveis utilizadas no programa, englobando os dados apresentados pelos outros arquivos menores.

### 3.2.4 Difração de Raios-X

Uma investigação experimental em estado sólido quase sempre começa por um estudo da estrutura do material sob análise. De uma maneira geral, podemos afirmar que as propriedades gerais de um sólido cristalino se relacionam direta ou indiretamente com sua estrutura cristalina. Por isso, DRX em pó é hoje em dia uma das mais importantes e mais utilizadas técnicas de identificação e caracterização estrutural de materiais. Seu sucesso baseia-se essencialmente em três características:

- ela é, conceitual e operacionalmente, uma técnica bastante trivial, ou seja, o princípio do processo de difração é bem fundamentado e a interpretação dos dados é geralmente fácil. Basicamente, a DRX resulta de um processo em que um feixe de raios-X ao atingir uma família de planos cristalinos com distância interplanar  $d$ , é disperso pelos elétrons dos átomos sem mudança do seu comprimento de onda, como ilustra a figura 3.3

Uma simples análise geométrica aplicado ao caso cristalino como mostra a figura 3.3, resultou na chamada Lei de Bragg, cuja expressão matemática é dada por

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.3)$$

- o difratograma é determinado pelo exato arranjo atômico no material. É como uma impressão digital de uma estrutura cristalina, em que cada feixe difratado

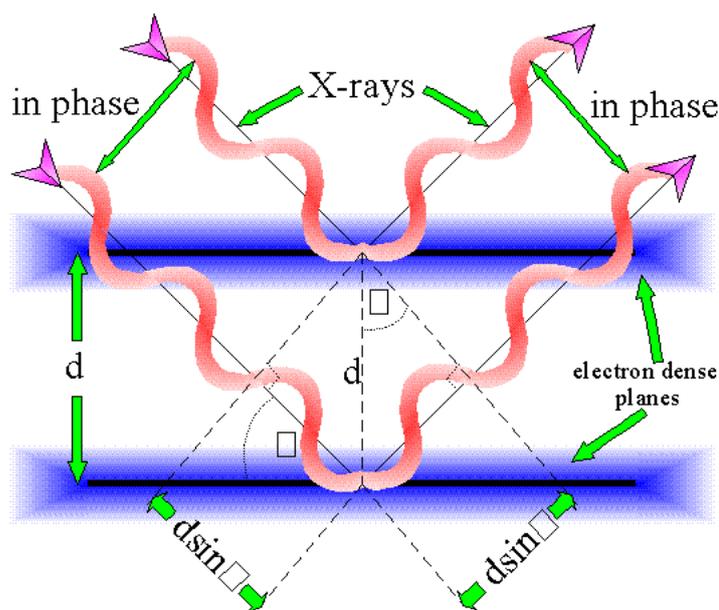


Figura 3.3: Representação esquemática da DRX incidente sobre uma família de planos cristalinos.

constitui uma reflexão que é atribuída a uma família de planos definida pelos índices de Miller  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Cada estrutura cristalina tem, portanto, um espectro de difração característico que pode ser classificado em um determinado grupo espacial. Assim, a DRX em pó é uma técnica efetiva de identificação de fases.

- apesar de suas limitações inerentes, a DRX fornece uma riqueza de informações não apenas sobre a estrutura cristalina, mas também sobre a textura, a morfologia e o tamanho de grãos do material cristalino. É, portanto, uma ferramenta essencial para investigar sólidos cristalinos.

Além disso, inúmeros materiais interessantes não podem ser facilmente preparados como verdadeiros monocristais (livre de defeitos), tornando a DRX sobre pó o único método altamente acessível para obter a informação estrutural. Nas últimas décadas, vários desenvolvimentos provocaram um revigoramento na utilização desta técnica, como a elaboração de interfaces de difratômetros para os computadores e de eficientes métodos de análises de dados, tais como o método Rietveld.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento Siemens D500 do IF-UFRGS, que conta com dois tubos, um de cobre e outro de cobalto. As amostras foram medidas em temperatura ambiente, no sistema de pó, na geometria Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$ , numa faixa angular de  $10,00^\circ$  a  $80,00^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  utilizando a radiação de cobre com  $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$  e  $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ . O difratograma foi analisado através de um refinamento estrutural, como descrito. Os ajustes dos difratogramas de raios-X podem ser divididos em duas etapas: (i) ajuste das posições dos picos difratados (indexação das

Tabela 3.1: Propriedades físicas do nêutron

massa	$m = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
spin	$s = 1/2$
momento magnético	$\mu_N = 1,91 \mu_{BN}$
decomposição	$n \rightarrow p + e^- + \nu$
tempo de vida	$\tau = 888 \text{ s}$
meia vida	$T_{1/2} = 615 \text{ s}$

reflexões de Bragg) informando o grupo espacial da estrutura, a partir dos quais são calculadas os parâmetros de rede; (ii) refinamento estrutural que leva em conta a estrutura cristalina do composto (tipos de átomos e suas posições na célula unitária).

### 3.2.5 Difração de Nêutrons

Diversos tópicos explanados sobre a DRX podem ser relacionadas com a DN, sobretudo os conceitos básicos de difração. Mas, é interessante abordar alguns conceitos inerentes a esta técnica, uma vez que no Brasil há poucos trabalhos que a utilizam.

Difração de nêutrons e outras técnicas que utilizam feixes de nêutrons são importantes ferramentas para o estudo da matéria condensada. Neste trabalho, a DN constitui uma ferramenta essencial de investigação das características cristalográficas e magnéticas dos compostos estudados. Foram utilizadas as instalações do *Institut Laue Langevin* (ILL), cuja linha de difração D1B é operada pelo *Institut Néel* do *Centre National de Recherche Scientifique* (CNRS) de Grenoble.

#### 3.2.5.1 Produção de nêutrons

O nêutron é uma partícula elementar que foi descoberto em 1932 por James Chadwick e foi utilizado pela primeira vez por Clifford Shull em 1946. Desde então, esta técnica foi elaborada para abordar todos os aspectos da matéria condensada: física, química, ciências dos materiais e biologia. Trata-se de uma ferramenta excepcional, pois o nêutron possui propriedades únicas e particularmente adaptadas para esses estudos. Suas características principais estão resumidas na tabela 3.1.

O nêutron é uma partícula eletricamente neutra. Deste fato, ele pode penetrar a matéria sem ser bloqueado por uma barreira colombiana. Contrariamente ao raio-X que interage somente com a nuvem eletrônica da rede cristalina'. Os nêutrons utilizados no estudo dos sólidos são obtidos de reatores de fissão, no qual um nêutron térmico colide com um núcleo  $^{235}\text{U}$ . Este núcleo torna-se muito excitado e se fragmenta com a emissão de 2 a 5 nêutrons, em média 2,5 nêutrons. A energia média destes nêutrons é de 2 MeV.

As experiências de DN são realizadas com nêutrons cujas energias vão de uma fração de meV a alguns meV, de modo que é fundamental que suas energias se reduzam, após sua emissão, 9 ordens de grandezas a fim de poder utilizá-las. Esta perda de energia se

efetua por colisões com núcleos de um moderador. Quanto mais leve são estes núcleos, mais o choque é inelástico e mais eficaz é o processo de perda de energia. Os elementos mais utilizados são o hidrogênio (água), o deutério (água pesada), o berílio e o grafite. Após algumas dezenas de colisões, os nêutrons estão em equilíbrio térmico com o meio. Os nêutrons em equilíbrio térmico com moderadores à temperaturas muito baixas como o hidrogênio ou deutério líquido (fonte fria) são os nêutrons de baixa energia (inferiores a 10 meV). Nêutrons em equilíbrio térmico com água à temperatura ambiente, são ditos nêutrons térmicos (tipicamente a 25 meV). E finalmente, nêutrons em equilíbrio térmico com um bloco de grafite aquecido a 2000 °C (fonte quente), são os nêutrons quentes (superiores a 100 meV).

Com nêutrons termalizados por um moderador cuja temperatura é 300 K, sua velocidade média é de 2200 m/s e, através da relação de De Broglie, seu comprimento de onda é de 1,8 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas dos sólidos, sendo, portanto, completamente adaptados para serem difratados pelos átomos dos materiais. Além disso, sua energia é da mesma ordem de grandeza da energia de excitação elementares, como fônons e mágnons, o que os torna a única sonda que permite ter acesso ao mesmo tempo à estrutura, por fenômeno da difração, e à dinâmica, por espectroscopia.

O que torna o nêutron ainda mais interessante é o fato dele possuir momento magnético diferente de zero, pois está associado ao seu spin nuclear  $I = 1/2$ . Este momento é pequeno e vale  $1,91 \mu_{BN}$ . Mesmo pequeno, quando um nêutron atravessa uma região onde existe um campo magnético produzido por uma magnetização local, ele é espalhado por causa da interação entre seu momento magnético e o campo. A direção do espalhamento depende do ângulo entre o momento magnético do nêutron e do centro espalhador, enquanto que a sua intensidade depende da magnitude do momento do centro espalhador. Portanto, a difração de nêutrons fornece informações tanto sobre a estrutura magnética do material quanto sobre a magnitude dos momentos magnéticos na amostra.

O fato dos nêutrons não possuírem carga torna sua detecção mais difícil. Em um detector comum, como por exemplo um contador Geiger, a partícula detectada deve produzir ionização. Isto não ocorre para o nêutron, e portanto sua detecção deve ser feita através de uma reação nuclear secundária, no qual partículas carregadas são liberadas.

### 3.2.5.2 Difratômetro de dois eixos

Os instrumentos utilizados são os difratômetros de dois eixos, configurados em geometria *Debye-Scherrer* em referência à geometria utilizada nas câmaras do mesmo nome em DRX. Estes difratômetros são, em geral, equipados com um multidetector fixo ou móvel permitindo a interceptação de uma parte dos cones de *Debye*.

O esquema do difratômetro D1B, utilizado para a realização das medidas de DN deste trabalho é apresentado na figura 3.4. D1B é um difratômetro dedicado a experimentos de difração requerendo um alto fluxo de nêutrons. Ele está situado na guia térmica H22 do

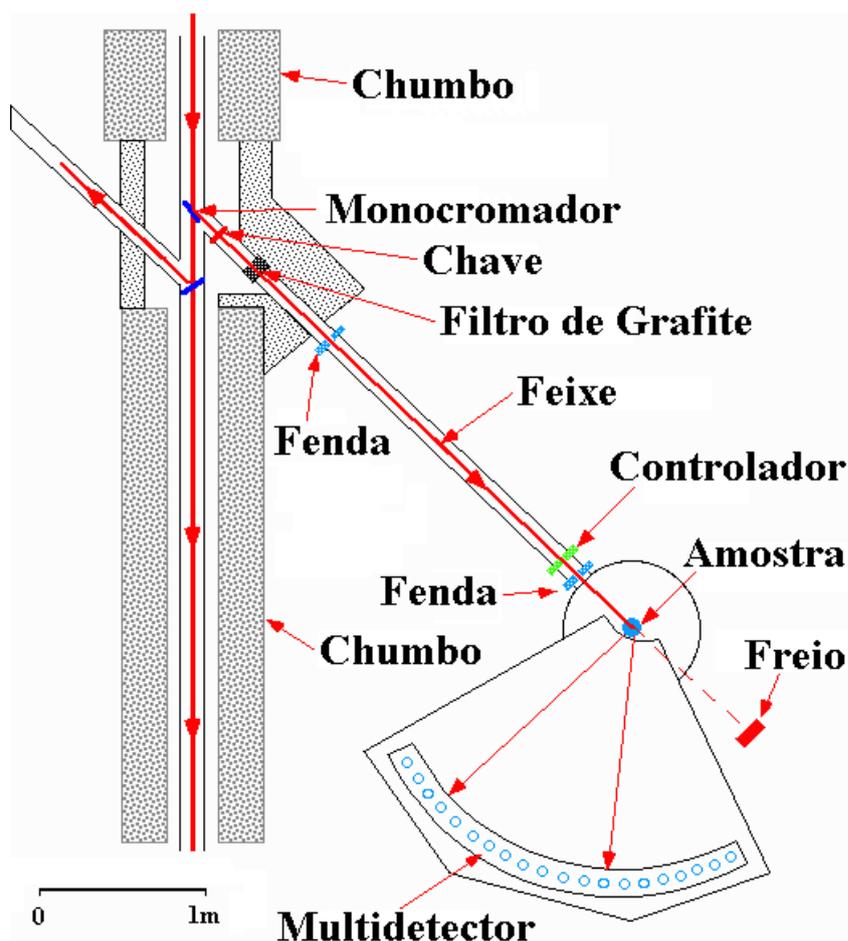


Figura 3.4: Esquema do difratômetro D1B do ILL.

ILL. Um grande número de experimentos realizados no D1B concerne à determinação de estruturas magnéticas, e, devido ao seu alto fluxo de nêutrons, ele é ideal para a realização de medidas *in situ* e em tempo real. A baixos ângulos de espalhamento, onde os picos magnéticos são esperados, uma alta resolução espacial pode ser obtida, podendo a largura de linha chegar a  $0,2^\circ$  para amostras com diâmetro de 8 mm.

As amostras pulverizadas foram colocadas em porta amostras de vanádio de 6 mm de diâmetro e em seguida introduzidas em um criostato que permite chegar até 1,7 K. As amostras foram medidas em diversas temperaturas com uma média de 20 aquisições de 5 minutos de contagem cada. Foram feitas medidas a 1,8 K, 18 K e mais 2 ou 3 medidas abaixo de  $T_N$  para cada amostra, e em algumas foi também realizada uma varredura em temperatura com um passo de 0,4 a 0,5 K. O porta amostra de vanádio apresenta baixa cristalinidade, e devido à sua simetria cúbica, a única contribuição do porta amostra é um pico bastante largo em torno de  $2\theta = 72,5^\circ$ .

D1B é equipado com um multidetector PSD (*position sensitive detector*)  $^3\text{He}/\text{Xe}$  e é composto por um sistema de multi-eletrodos com 400 células cobrindo um espaço angular de  $80^\circ$  em  $2\theta$ , tendo portanto um passo de  $0,2^\circ$ . O detector tem uma mobilidade angular que pode abranger de  $2^\circ$  a  $130^\circ$ . Obviamente, sua resolução é tanto melhor quanto menor

for a cobertura angular da medida.

Três monocromadores de grafite pirolítico permitem um fluxo de  $6,5 \times 10^6 \text{neutrons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  com  $\lambda = 2,52$ . Um segundo comprimento de onda  $\lambda = 1,28$  é disponível usando um monocromador de germânio, e seu fluxo é 16 vezes menor que o primeiro. A área do feixe é da ordem de  $(2 \times 5) \text{cm}^2$ . Devido ao seu alto fluxo com  $\lambda = 2,52$ , juntamente com o multi-detector, pode-se obter um difratograma com boa estatística em minutos (1 a 5 min). Uma rápida detecção de transição de fases pode ser obtida varrendo a temperatura, chegando a uma variação completa do difratograma (1,7 a 300 K) em poucas horas (3 a 5 h). D1B é controlado por uma estação Linux, na qual tratamentos de dados também estão disponíveis.

### 3.2.6 Comparação entre as técnicas DRX e DN

Raios-X e nêutrons oferecem diferentes vantagens e desvantagens para refinamento estrutural e, em situações difíceis, pode ser prudente combinar ambas as técnicas.

O grande ponto da DRX é claramente a resolução: isto faz da DRX a melhor opção para detectar fracas distorções de rede, o que seria despercebido em um difratograma de nêutrons. O ponto fraco é o fator de forma: sua redução com o aumento  $\sin \theta / \lambda$  significa que a intensidade do espalhamento cai rapidamente em altos ângulos, além de causar um aumento da largura de linha durante sua evolução monotônica com o número atômico. Isto implica que o difratograma é dominado pelos átomos mais pesados da estrutura, pois como o átomo não é uma partícula pontual, o espalhamento de um feixe de raio-X será influenciado pela distribuição espacial dos seus elétrons. O efeito dessa distribuição se reflete na mudança de fase de vários feixes resultantes do espalhamento em diferentes pontos do átomo, criando interferências parciais que resultam na diminuição da intensidade e no alargamento da linha. Por esta mesma razão, não é perceptível nenhuma diferença entre os elementos que são vizinhos na tabela periódica, uma limitação que pode, contudo, ser contornado usando o espalhamento anômalo de raio-X.

As vantagens da DN quando comparadas às da DRX surgem das suas diferentes interações com a matéria. Além da interação magnética discutida anteriormente, o nêutron interage com o núcleo dos átomos e fornece uma informação complementar àquela fornecida pelos raios-X, que são sensíveis à nuvem eletrônica do átomo. A amplitude da interação nuclear depende do comprimento de difusão coerente  $b_{coe}$  (ou comprimento de Fermi) que varia de maneira não sistemática de um átomo a outro ou de um isótopo a outro. Esta particularidade permite determinar precisamente as posições atômicas de átomos leves, mesmo se eles estiverem na presença de átomos mais pesados. Também assegura igualmente a distinção entre dois átomos próximos na tabela periódica (por exemplo  $b_{coe}(Mn) = -0,373 \times 10^{-12} \text{cm}$  e  $b_{coe}(Fe) = 0,954 \times 10^{-12} \text{cm}$ ) assim como isótopos de um mesmo elemento (por exemplo  $b_{coe}(^1H) = 0,374 \times 10^{-12} \text{cm}$  e

$b_{coe}(^2H) = 0,6674 \times 10^{-12} cm$ ). Uma tradicional aplicação da DN é localizar hidrogênio e átomos leves nas estruturas, como também a substituição isotópica do hidrogênio pelo deutério pode ser localizada nas moléculas orgânicas (polímeros, moléculas biológicas...). Também vale a pena mencionar que a ausência de interações a longa distância assegura uma forte penetração do nêutron na matéria (da ordem de alguns centímetros), sendo então fracamente absorvido.

### 3.3 Medidas Magnéticas

#### 3.3.1 Magnetômetro de SQUID

Magnetômetros utilizando SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) como elemento detector são atualmente os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético ( $10^{-9}$  emu), tornando-se nos últimos anos um dos principais métodos para medidas magnéticas. Seu princípio de operação é baseado na sensibilidade da fase da função de onda de um par de Cooper em um supercondutor (efeito Josephson) e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, como pode ser visto na figura 3.5.

A observação experimental do efeito Josephson é feita através da medida de uma corrente crítica através da junção supercondutora. Correntes acima de um dado valor crítico (que depende do material) destroem a supercondutividade. Abaixo do valor crítico a corrente permanecerá supercondutora, e carregará informação sobre a fase da função de ondas dos pares de Cooper. No estado supercondutor os elétrons formam pares de Cooper e a resistividade do material cai para zero. O resultado é que as funções de onda dos elétrons mantêm a sua coerência de fase sobre longas distâncias. Entretanto, se o campo magnético é variado, a fase da função de onda é alterada. Mas, se a corrente elétrica flui em um anel fechado, as variações de fase terão que ocorrer em múltiplos de  $2\pi$ . Ou seja, sua corrente é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente a um *quantum* de fluxo

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-5} \text{weber}$$

onde  $h$  é a constante Plank e  $e$  é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, o SQUID pode ser entendido como conversores sensíveis de variação do fluxo magnético em variação da corrente crítica, que são amplificadas e detectadas. A função de onda dos pares de Cooper se divide em uma extremidade e se recombina na outra, lembrando o famoso experimento da fenda dupla feito por Young por volta de 1801.

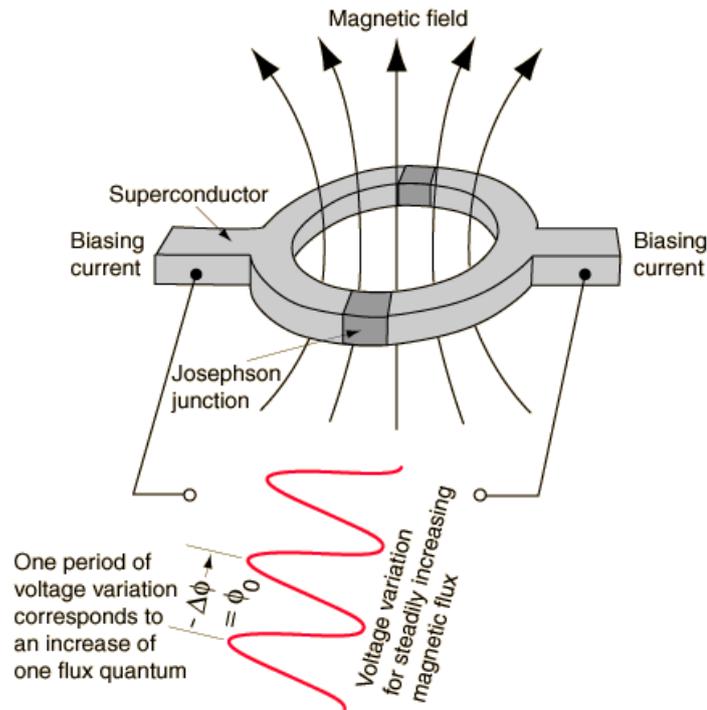


Figura 3.5: Esquema de um interferômetro de SQUID.

Dada a sensibilidade do magnetômetro de SQUID, um cuidado um pouco maior deve ser dado ao porta-amostra utilizado. Segundo o procedimento padrão, as amostras são instaladas em um canudo feito de plástico, que não produz sinal magnético. É importante que essas amostras sejam fixadas adequadamente de modo a não vibrarem internamente durante as medidas. Assim, as amostras são enroladas por uma fita de PVC (ou teflon) e colocadas em um envelope feito do mesmo material plástico (um pequeno pedaço de canudo) e a fixação é feita com graxa de vácuo ou através do preenchimento completo do envelope com a amostra com fita de PVC. A seguir, o conjunto é colocado no interior do canudo em uma posição pré-estabelecida, de modo que a amostra fique numa região homogênea de campo magnético.

O equipamento utilizado para medidas de magnetização DC em algumas amostras da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  foi um magnetômetro de SQUID, modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measurements System*) fabricado pela Quantum Design e instalado no IF-UFRGS. Neste equipamento, podem ser realizadas medidas com campos magnéticos entre 0 a 5 T, operando numa faixa de temperatura entre 3,5 e 400 K. A taxa de variação da temperatura compreende valores entre 0,01 e 10 K/min. O equipamento ainda conta com um sistema de transporte que pode controlar a posição da amostra no interior do criostato com resolução de até 0,0003 cm. A susceptibilidade magnética pode, em casos favoráveis, ser medida com uma precisão de  $5 \times 10^{-9}$  emu.

A parte criogênica compreende um criostato superisolado, com blindagem especial de nitrogênio líquido, construído em alumínio com capacidade para 56 litros de hélio

líquido. Neste criostato estão o magneto supercondutor, o sensor SQUID, o sistema de termometria, a vara de medida e a eletrônica associada, conforme se vê na figura 3.6.

O sistema de controle do equipamento é formado por um computador, que controla todo o equipamento através de uma interface IEEE-488. Este computador, através de um software em ambiente Windows, comanda três controladores que são encarregados do funcionamento e operação do magnetômetro.

O controlador MPMS modelo 1822 é o mais importante, pois é encarregado de todos os mecanismos descritos na figura 3.6A. Ele é responsável pelo transporte da amostra, acoplamento do aquecedor interno, detecção do sinal SQUID, fonte de corrente para a bobina supercondutora, chave para a operação em modo persistente, impedância e sensor de nível de hélio líquido. O segundo controlador é responsável pela chave do fluxo de gás e o sistema de vácuo. O terceiro e último controlador é responsável pelo sensor de temperatura e aquecimento de gás.

Toda a operação, exceto a colocação da amostra e o abastecimento de nitrogênio e de hélio líquidos, é feita com uso de um computador. O sistema pode ser programado para realizar diversas medidas durante vários dias, se necessário.

O equipamento conta com dois sistemas de medidas e transporte da amostra. Um deles é o sistema DC (método de medida da magnetização por extração da amostra), no qual a amostra excursiona para fora da região central da bobina a cada ponto medido, sendo novamente colocada na região central da bobina supercondutora para medida do ponto seguinte

### 3.3.2 Magnetômetro de Extração

As medidas magnéticas de todas as amostras da série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e parte da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  foram realizadas num magnetômetro de extração do *Institut Néel* do CNRS de Grenoble, França, com um campo magnético máximo de 10 T. As curvas de magnetização foram obtidas com amostras policristalinas.

As amostras em forma de pó foram colocadas em um porta-amostra com diâmetro interno de aproximadamente 5 mm e profundidade média de 1 cm. Em seguida, o conjunto é enroscado numa extremidade da vara e inserido no eixo central de duas bobinas montadas em série e enroladas de tal modo que as correntes em ambas percorrem o mesmo sentido, conforme ilustra a fig. 3.7. O campo magnético é produzido por uma bobina externa supercondutora com fios de Nb-Ti, que é alinhada no mesmo eixo das bobinas de medida, e também aparece ilustrada na figura. Assim, a medida consiste em detectar a variação de fluxo gerado pelo deslocamento da amostra paralelamente ao campo magnético entre as bobinas de medida.

A bobina externa provoca alinhamento dos momentos magnéticos da amostra, quando os dipolos magnéticos, associados a esses momentos, passam pelo eixo principal da bobinas

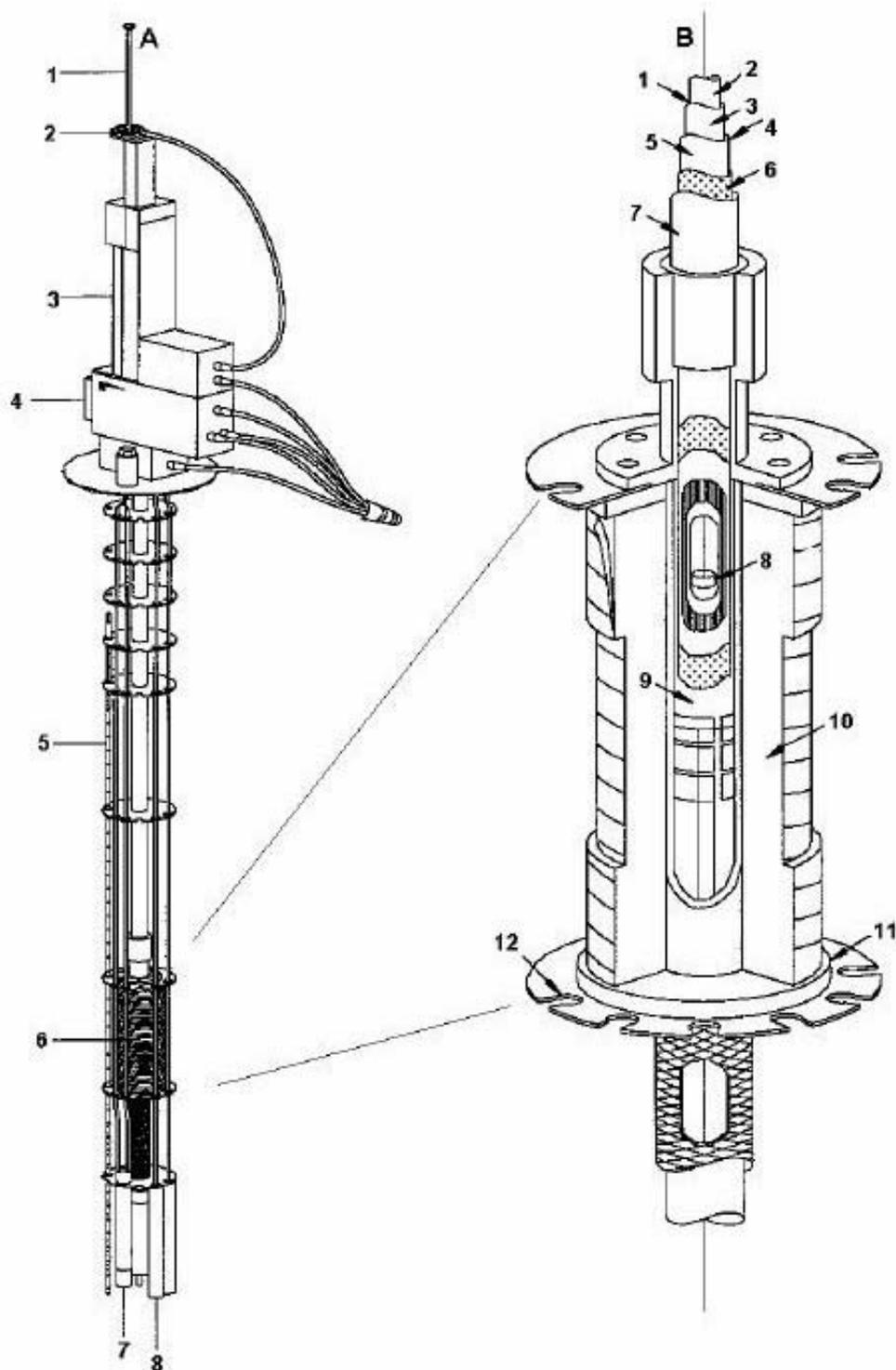


Figura 3.6: Vara de medidas e estrutura do criostato com os componentes magnéticos. Na figura A: (1) cana; (2) rotador da cana; (3) transporte da amostra; (4) sonda; (5) sensor do nível do hélio líquido; (6) solenóide; (7) impedância e (8) cápsula de SQUID. Na figura B: (1) câmara da amostra; (2) espaço da amostra; (3) folha isotérmica com aquecedor; (4) região de isolamento térmico; (5) parede de vácuo interno; (6) superisolamento; (7) parede de vácuo externo; (8) amostra; (9) parede interna da bobina supercondutora; (10) fio supercondutor multifilamentar; (11) parede externa da bobina e (12) culote.

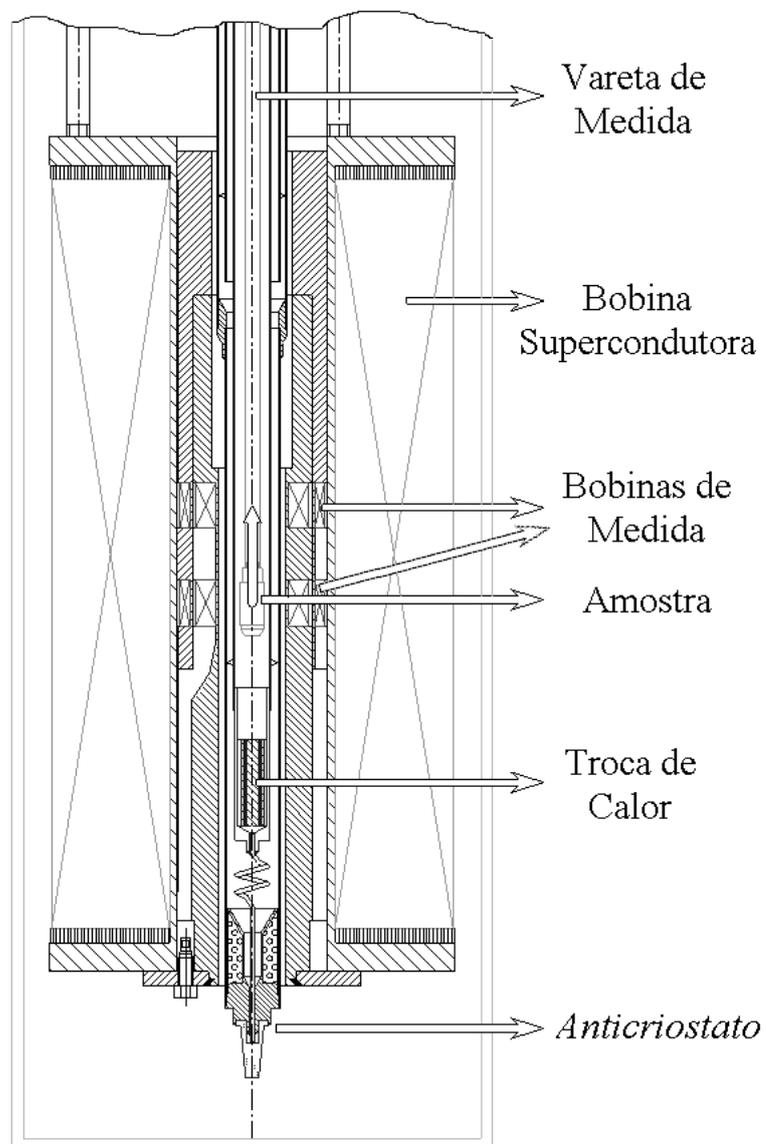


Figura 3.7: Detalhe esquemático do criostato de extração.

de medida e geram variações do fluxo magnético que, por sua vez, induzem uma força eletromotriz, dada por

$$\varepsilon = -\frac{\partial\phi}{\partial t}$$

Assim, a variação do fluxo obtido,  $\Delta\phi$ , será proporcional ao momento magnético da amostra.

Na parte inferior do criostato, há o *anticriostato*, onde o He líquido é injetado através de um capilar. O gás frio obtido passa por entre sondas de cobre e fica em equilíbrio térmico, cuja temperatura é regulada por um termômetro e um pequeno aquecedor. A amostra passa a ter a temperatura da sonda que a envolve. Esse procedimento permite efetuar medidas entre 1,5 e 300 K. A sensibilidade desse equipamento está na ordem de  $10^{-7} A \cdot m^2$ , ou seja, da ordem de  $10^{-4} uem$ .

O equipamento é controlado por um sistema com dois computadores, um para o controle da temperatura do criostato e o outro para a tomada de dados, controle do campo aplicado e do movimento da amostra. Para as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, foi utilizado o mesmo equipamento, porém com os devidos cálculos para a obtenção da susceptibilidade feitos pelo sistema de controle. O equipamento registrou as medidas em unidades de ( $\mu_B/fórmula$ ), na qual estão contidas informações sobre a massa da amostra e a massa molecular do composto, informadas ao programa antes de iniciar as medidas.

As medidas de  $M(H)$  foram feitas com o campo variando entre 0 e 10 T. Na região de baixo campo, entre 0 e 2 T, os intervalos de medidas foram de 0,2 T, para maior detalhamento das curvas. Na região de alto campo, entre 2 e 10 T, foram utilizados intervalos de medidas de 0,5 T. As medidas de  $\chi(T)$  foram tomadas com campo fixo de 0,5 T em temperatura crescente, com resfriamento em campo nulo. Na região entre 2 e 20 K foram utilizados intervalos de medidas de 0,2 K; entre 20 e 50 K com intervalos de 1 K; e entre 50 e 300 K com intervalos de 50 K.

### 3.4 Modelo de Heisenberg 2D

O hamiltoniano para a rede quadrada utilizado por Muraoka *et al.* [15] para o ajuste da região de alta temperatura da susceptibilidade magnética do  $FeTa_2O_6$ , é dado por

$$\mathcal{H} = -2J_1 \sum_{\langle i,j \rangle}^{\text{n,n}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2\alpha J_1 \sum_{\langle i,j \rangle}^{\text{n,n,n}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i S_{iz}^2 - \mu_B h \sum_i (g_{\parallel} S_{iz} + g_{\perp} S_{ix}) \quad (3.4)$$

O primeiro e segundo termos representam, respectivamente, as interações de troca tipo Heisenberg dos primeiros vizinhos (n.n.) e dos segundos vizinhos (n.n.n.). O valor de  $\alpha$  refere-se à razão  $J_2/J_1$ , onde  $J_1$  e  $J_2$  são as constantes de troca para os primeiros e segundos vizinhos respectivamente. O terceiro termo descreve a anisotropia  $D$  dos íons

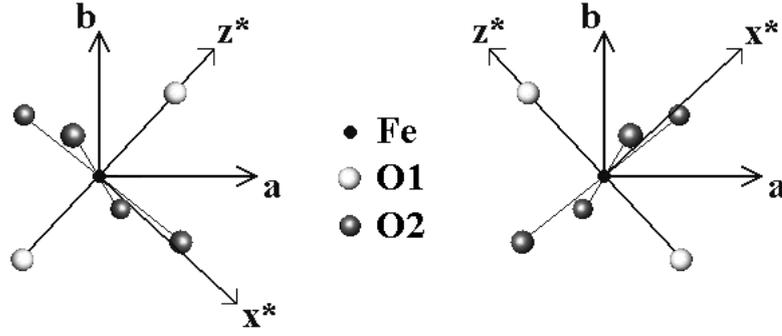


Figura 3.8: Eixos criatalográficos de simetria e eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico para os octaedros  $FeO_6$  localizados (a) nos vértices, e (b) nos centros.

$Fe^{2+}$ , alinhadas no eixo fácil dos octaedros do oxigênio  $z^*$ , isto é, conforme a direção  $Fe-O1$ , ou ao longo da direção  $[110]$ .

Deve-se ter o cuidado para não confundir com a direção  $z$  dos eixos da célula unitária. A fig. 3.8 define corretamente os eixos desta anisotropia para os átomos de  $Fe$  localizados nos vértices  $(000)$  e no centro  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  da célula unitária. Por fim, o quarto termo é devido ao efeito Zeeman, onde  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  são os fatores  $g$  paralelo e perpendicular a  $z^*$ .

A partir do hamiltoniano 3.4, as séries para a expansão de alta temperatura para  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  foram derivadas até quarta ordem da temperatura recíproca,  $\beta$ , que é igual a  $\frac{1}{k_B T}$ . Aproximações de Padé [49, 50] foram usadas para extrapolar as equações 3.5 e 3.6.

$$\chi_{\parallel} = C_{\parallel}\beta(1 + a_1\beta + a_2\beta^2 + a_3\beta^3) \quad (3.5)$$

$$\chi_{\perp} = C_{\perp}\beta(1 + b_1\beta + b_2\beta^2 + b_3\beta^3) \quad (3.6)$$

onde  $C_{\parallel} = \frac{NY}{3}(g_{\parallel}\mu)^2$ ,  $Y = S(S+1)$  e  $C_{\perp} = \frac{NY}{3}(g_{\perp}\mu)^2$ .  $N$  é o número de Avogadro.

Pode-se assumir que os momentos magnéticos das partículas estejam distribuídos aleatoriamente em relação ao eixo fácil magnetização. Em geral, o campo aplicado fará algum ângulo  $\xi$  com a direção do eixo fácil de um cristalito ou de uma partícula. A susceptibilidade pode ser calculada considerando as componentes do campo, paralela e perpendicular ao eixo fácil, que valem respectivamente  $H \cos \xi$  e  $H \sin \xi$ . Se as magnetizações induzidas em um cristalito valem  $M_{\parallel}$  e  $M_{\perp}$ , a susceptibilidade magnética desse cristalito é dada por

$$\chi_c = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H^2} = \frac{M_{\parallel} \cos \xi + M_{\perp} \sin \xi}{H}$$

Como  $\chi_{\parallel} = M_{\parallel}/(H \cos \xi)$  e  $\chi_{\perp} = M_{\perp}/(H \sin \xi)$ , temos que

$$\chi_c = \chi_{\parallel} \cos^2 \xi + \chi_{\perp} \sin^2 \xi$$

No caso de materiais policristalinos, a susceptibilidade  $\chi_p$  é dada pela média de  $\chi_c$ .

Assim,

$$\chi_p = \chi_{\parallel} \overline{\cos^2 \xi} + \chi_{\perp} \overline{\sin^2 \xi}$$

ou seja, a susceptibilidade total de um material policristalino é dada por

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} \quad (3.7)$$

e os termos da expansão são:

$$a_1 = \frac{1}{15}\{40J(\alpha + 1)Y + D(4Y - 3)\}$$

$$a_2 = \frac{4}{3}(1 + \alpha^2)J^2Y(4Y - 1) + \frac{128}{9}\alpha J^2Y^2 + \frac{D}{630}(4Y - 3)\{224(1 + \alpha)JY + D(4Y - 15)\}$$

$$a_3 = P_1 + P_2 + P_3 + P_4$$

$$P_1 = \frac{16}{45}(1 + \alpha^3)J^3Y(28Y^2 - 17Y + 2) + \frac{32}{27}\alpha J^3Y^2\{34Y - 9 + \alpha(40Y - 6)\}$$

$$P_2 = \frac{4}{225}(1 + \alpha^2)J^2DY(4Y - 3)(64Y - 13) + \frac{128}{45}\alpha J^2DY^2(4Y - 3)$$

$$P_3 = \frac{128}{1575}(1 + \alpha)JD^2Y(4Y - 3)(Y - 2)$$

$$P_4 = \frac{D^3}{9450}(4Y - 3)(8Y^2 + 54Y - 105)$$

$$b_1 = \frac{1}{30}\{80J(\alpha + 1)Y - D(4Y - 3)\}$$

$$b_2 = \frac{4}{3}(1 + \alpha^2)J^2Y(4Y - 1) + \frac{128}{9}\alpha J^2Y^2 - \frac{D}{630}(4Y - 3)\{112(1 + \alpha)JY + D(2Y + 3)\}$$

$$b_3 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$Q_1 = \frac{16}{135}J^3Y\{(1 + \alpha^3)(84Y^2 - 51Y + 6) + 10\alpha Y(34Y - 9) + 20\alpha^2Y(20Y - 3)\}$$

$$Q_2 = -\frac{2}{225}J^2DY(4Y - 3)\{(1 + \alpha^2)(64Y + 17) + 160\alpha Y\}$$

$$Q_3 = -\frac{2}{1575}(1 + \alpha)JD^2Y(4Y - 3)(4Y + 27)$$

$$Q_4 = \frac{D^3}{37800}(4Y - 3)(16Y^2 + 48Y + 15)$$

Muraoka *et al.* [15] fez o desenvolvimento desta expansão para o caso do  $FeTa_2O_6$ . Porém, o mesmo modelo serve para o  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ , pois o único cuidado a se ter é considerar o *spin*  $S = 3/2$  para o  $Co^{2+}$  e  $S = 1$  para o  $Ni^{2+}$ , ao invés de  $S = 2$  considerado para o  $Fe^{2+}$ . Além disso, pode-se também aplicar o modelo para qualquer amostra do sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . Basta fazer o cálculo do *spin* efetivo conforme a concentração  $Fe/Ni$  ou  $Co/Ni$ , análogo ao que foi feito para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ [10].

# Capítulo 4

## Resultados e discussão

Neste capítulo, apresentamos, com mais detalhes, os resultados publicados por Kinast et al. [9] e os de Oliveira Neto et al. [48]. Iniciamos este capítulo abordando as medidas obtidas por meio das técnicas de DRX e de susceptibilidades magnéticas através de um magnetômetro de extração. A seguir, são discutidas as estruturas magnéticas obtidas através das medidas de DN. Por conveniência, apresentaremos os resultados das amostras para os compostos  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  concomitantemente para cada seção. Abordamos, também, medidas complementares de DN para a série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . E, bem no final deste capítulo, é feita uma confrontação de interpretação de resultados para o composto  $NiTa_2O_6$ , segundo o nosso ponto de vista e o do Ehrenberg et al. [8].

### 4.1 Difração de Raio-X

Para todas as amostras preparadas das séries  $A_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  (com  $A = Fe$  ou  $Co$ ) o grupo espacial  $P4_2/mnm$  foi confirmado em toda a extensão de  $A \longleftrightarrow Ni$ , entretanto, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária se modificam ao longo dessa permuta.

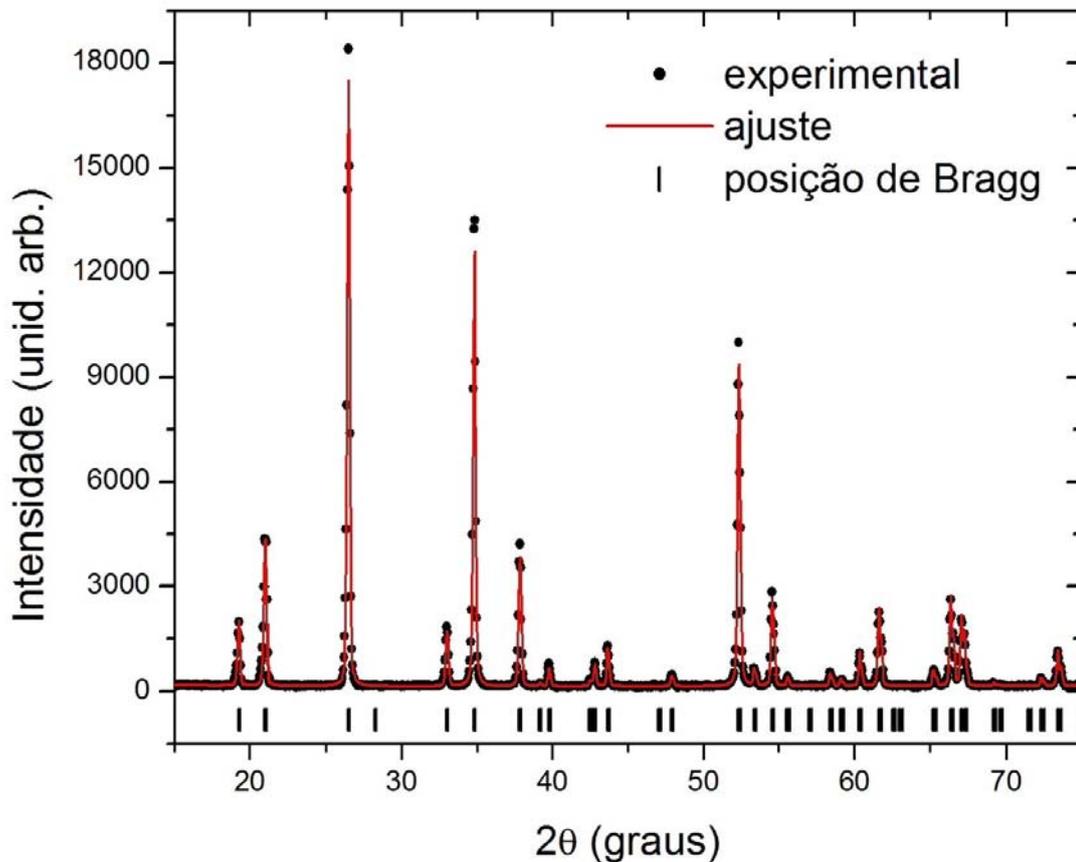
A figura 4.1 mostra, como exemplo, o refinamento pelo método Rietveld da amostra  $FeTa_2O_6$  cujas reflexões são idênticas para todas as amostras do sistema  $A_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  com  $0 \leq x \leq 1$ , com a diferença dos picos estarem deslocados para direita à medida que a concentração de Fe ou Co diminui. Os ajustes Rietveld confirmam esta observação, refletida principalmente nos parâmetros de rede, como podemos verificar pelos dados cristalográficos apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Dados cristalográficos do composto  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$x$	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$a$	4,7178(1)	4,7239(1)	4,7323(3)	4,7420(1)	4,7462(4)	4,7563(1)
$c$	9,1248(3)	9,1325(3)	9,1408(9)	9,1693(3)	9,179(1)	9,1987(2)
$z(Ta)$	0,33140(4)	0,33090(4)	0,3314(2)	0,33063(4)	0,3307(2)	0,3306(1)
$x(O1)$	0,3068(7)	0,3139(7)	0,310(2)	0,3121(7)	0,317(3)	0,313(2)
$x(O2)$	0,2909(4)	0,2887(5)	0,281(2)	0,2902(5)	0,296(2)	0,293(1)
$z(O2)$	0,3235(4)	0,3208(4)	0,322(1)	0,3195(4)	0,315(2)	0,320(1)

Tabela 4.2: Dados cristalográficos do composto  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$x$	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$a$	4,7178(1)	4,7213(3)	4,7247(4)	4,7273(4)	4,7328(4)	4,7339(1)
$c$	9,1248(3)	9,1355(9)	9,143(1)	9,150(1)	9,164(1)	9,1722(3)
$z(Ta)$	0,33140(4)	0,3319(1)	0,3317(2)	0,3313(2)	0,3311(2)	0,3312(1)
$x(O1)$	0,3068(7)	0,310(2)	0,319(2)	0,316(3)	0,313(3)	0,296(2)
$x(O2)$	0,2909(4)	0,294(1)	0,299(1)	0,294(2)	0,286(2)	0,297(1)
$z(O2)$	0,3235(4)	0,316(1)	0,321(1)	0,315(2)	0,318(2)	0,333(1)

Figura 4.1: Refinamento estrutural do difratograma DRX do  $FeTa_2O_6$ .

Os sistemas formam soluções sólidas em temperatura ambiente, já que a Lei de Vegard é verificada, ou seja, os valores do volume da célula unitária variam linearmente em função

da concentração  $x$ , como observamos na figura 4.2.

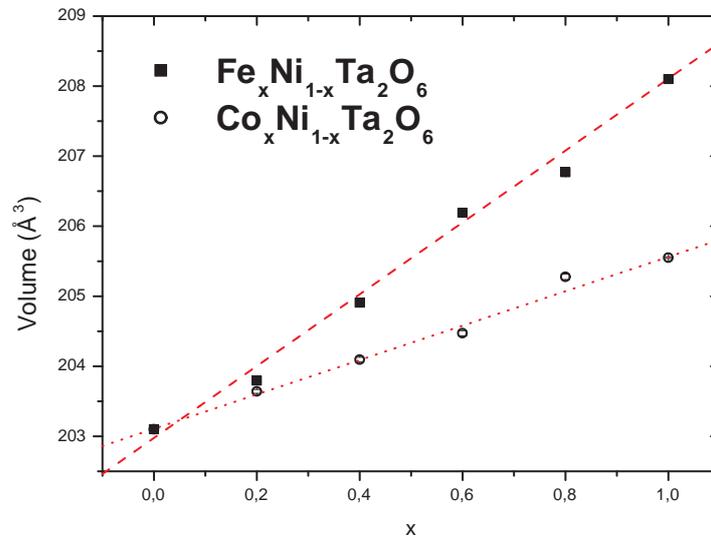


Figura 4.2: Variação do volume da célula unitária para os compostos  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

## 4.2 Caracterização Magnética: Difração de Nêutrons e Susceptibilidade Magnética

Nesta seção, optamos em apresentar os resultados de difração de nêutrons e de susceptibilidade magnética concomitantemente para cada região de fases magnéticas idênticas de cada composto. Acreditamos que, dessa forma, podemos observar com mais clareza as características particulares que cada fase magnética apresenta, e, com isso, poder traçar uma análise comparativa entre as fases magnéticas através dos resultados observados. Após as análises de cada composto, é feita uma discussão esquemática das estruturas magnéticas observadas para todos os compostos, a fim de melhor apreciar e comparar as evoluções ocorridas em cada uma delas.

### 4.2.1 A série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$

Foram realizadas medidas de DN e de  $\chi_m$  em 16 amostras distintas desta série. As curvas das medidas da susceptibilidade magnética são exibidas na figura 4.3. No modo geral, as susceptibilidades aumentam com a concentração de  $Fe$  e apresentam um máximo bem largo variando em torno de 5 a 20 K, dependendo da concentração  $Fe/Ni$  de cada amostra, característico de sistemas de correlações de curto alcance. Abaixo de  $T(\chi_{max})$  aparecem as interações de longo alcance nas amostras, até o limite em que as amostras

ordenam-se magneticamente, nas respectivas  $T_N$ . O principal indicativo de que a  $T(\chi_{max})$  é a transição entre curto e longo alcance, são os máximos bastante arredondados, típicos de sistemas de baixa dimensionalidade. Segundo Zawislak et al. [6], espectros Mössbauer da amostra  $FeTa_2O_6$ , medidos entre 10 e 15 K, sugerem que essa faixa de temperatura seria o limite entre o estado paramagnético com correlações de curto alcance e o estado ordenado. Para  $T < T_N$ , as amostras apresentam ordenamento antiferromagnético tridimensional e de longo alcance.

Abaixo de 6 K, a susceptibilidade da amostra com  $x = 0,20$  surge novamente, enquanto que uma repentina queda é observada para a amostra  $x = 0,40$ . A amostra  $x = 0,60$  apresenta uma notória evidência de um comportamento misto de  $x = 0,40$  e  $0,80$ , ou seja, percebe-se ainda uma queda forte, mas menos brusca que a de  $0,40$ , em baixa temperatura e ao mesmo faz-se surgir um máximo mais apreciável, entretanto, bem mais suave que o de  $0,80$ . Observa-se também que esses máximos tornam-se mais delgados e maiores à medida que a concentração de ferro aumenta. Os estranhos comportamentos das curvas para  $0,20 \leq x \leq 0,60$  sugerem diferentes regimes de estruturas magnéticas em relação a  $FeTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ . Já para estes dois compostos, as amostras apresentam curvas bem similares àquelas obtidas por Takano e Takada [41], Kremer e Greedan [2], e Chung *et al* [40].

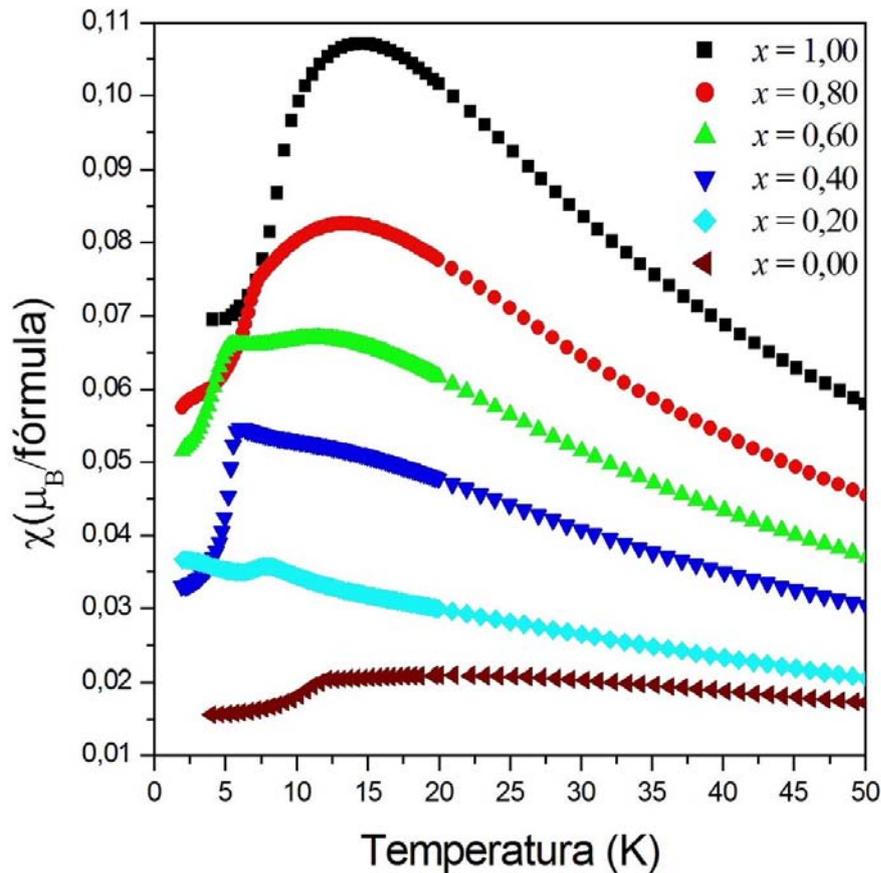


Figura 4.3: Susceptibilidade magnética para algumas amostras de  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

A partir dos dados da susceptibilidade magnética, obtivemos as temperaturas de transição de ordem de longo alcance calculando  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ . Esta quantidade segue a contribuição magnética para o calor específico [4], com um pico bem agudo na temperatura de Néel  $T_N$ , indicada também pelo ponto de inflexão, observado nas curvas  $\chi_m$ , logo depois do máximo na susceptibilidade indo para  $T = 0$ . Com esses dados, estabelecemos um diagrama de fase  $T_N \times x$ , exibido na figura 4.4. Nesta figura, vimos um decréscimo dos valores de  $T_N$  em relação às extremidades, indicando a presença de um mínimo em torno de  $x = 0,60$ . Como no caso do  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , este mínimo poderia provavelmente estar associado a um ponto bicrítico [9]. Esta observação fez criar especulações e investigações detalhadas na sua vizinhança. Diferentemente do que foi conjecturado no trabalho de Kinast et al. [9], vemos que o mínimo neste diagrama de fases não é condição essencial e nem necessária para o surgimento do fenômeno da coexistência de fases magnéticas, como é discutido mais adiante. Esta informação foi a primeira novidade detectada com a extensão desse estudo através desta série. Na seção 4.2.1.5 veremos que ao invés de um mínimo global pressuposto no diagrama  $T_N \times x$ , poderá ocorrer um mínimo local em torno das concentrações com coexistência de fases magnéticas.

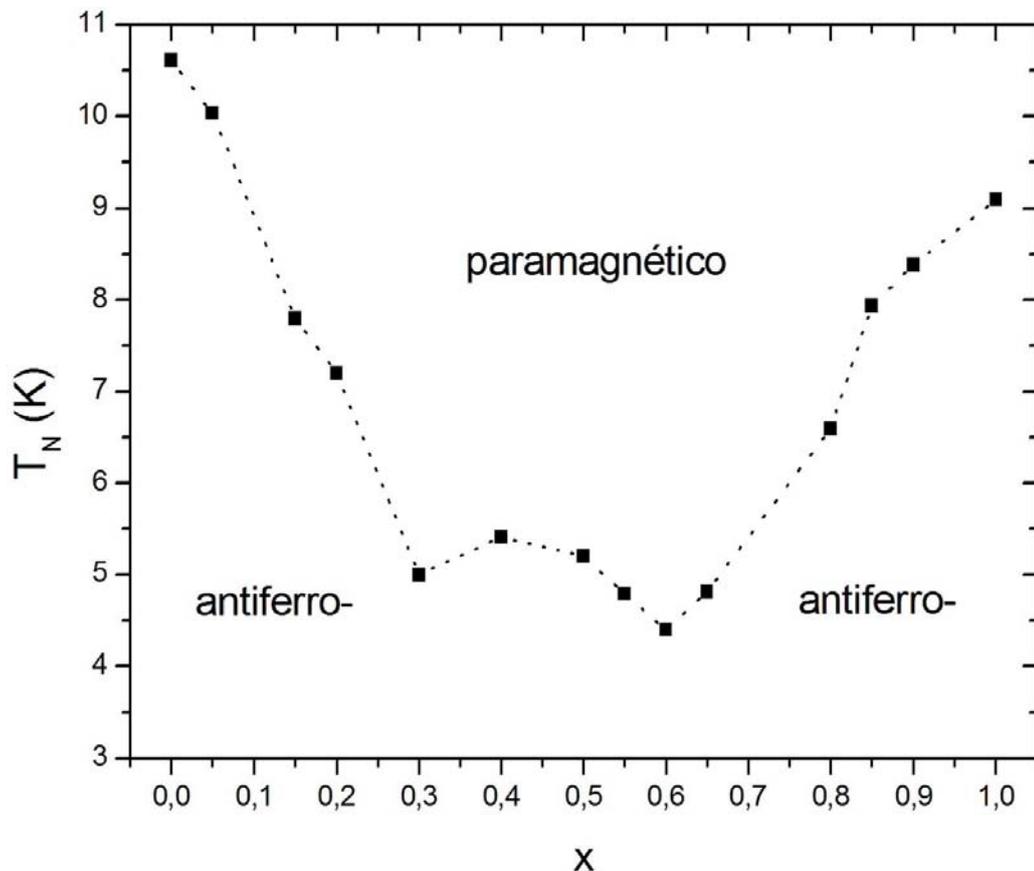


Figura 4.4: Diagrama de fase  $T_N \times x$ .

Além da linearidade das curvas  $1/\chi$ , o caráter paramagnético das amostras na região para  $T \geq T(\chi_{mx})$  é confirmado pelo fato de que as curvas  $M(H)$  obtidas para alta

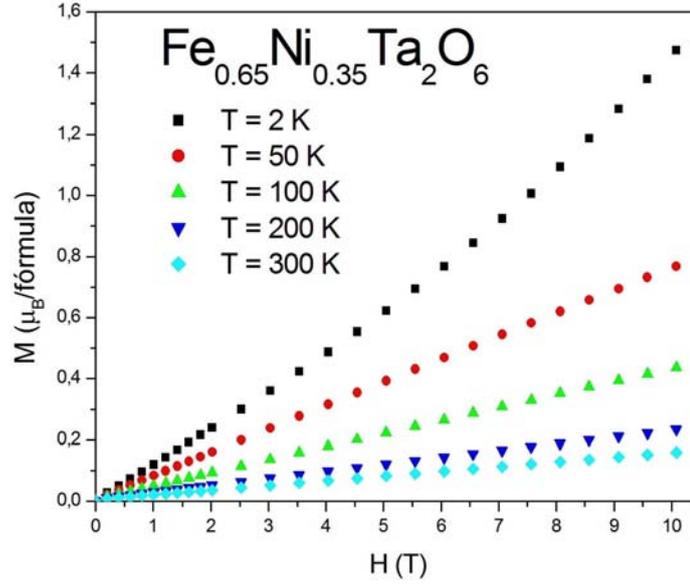


Figura 4.5: Curvas de medidas de magnetização para a amostra  $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$ .

temperatura serem retas que passam pela origem, como mostra a figura 4.5 para amostra  $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$ .

Os ajuste da Lei de Curie-Weiss, dada por

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_W}{C}$$

foi aplicado aos pontos entre 100 a 300 K. Para a amostra  $Fe_{0,50}Ni_{0,50}Ta_2O_6$ , cujo ajuste é mostrado na figura 4.6, as constantes de Curie-Weiss obtidas foram  $\theta_W \cong -15,04 K$  e  $C \cong 2,36 uemK/mol/Oe$ .

Com o valor da constante  $C$ , determina-se o momento magnético efetivo através da relação

$$\mu_{eff} = 2,827\sqrt{C}$$

onde  $\mu_{eff}$  é obtido em unidades de magnéton de Bohr [16]. E, finalmente, determinamos o fator  $g$  calculando

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

onde utilizaremos a condição  $J = S$ , onde  $S$  é o estado de spin efetivo calculado previamente respeitando a concentração do valor de  $x$ . Os valores obtidos para  $\theta_W$ ,  $C$ ,  $\mu_{eff}$  e  $g$  encontram-se na tabela 4.3.

Em toda série de amostras  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , as medidas de DN foram feitas nas temperaturas de 1,8 K e 18 K, com 20 aquisições, por aproximadamente 2 h, além de algumas outras abaixo da temperatura de ordem, variando de acordo com as amostras. Em algumas delas, foram realizadas também uma varredura em temperatura com um passo médio de 0,4 K, e com 1 aquisição de dados por 5 minutos para cada temperatura. Apesar de

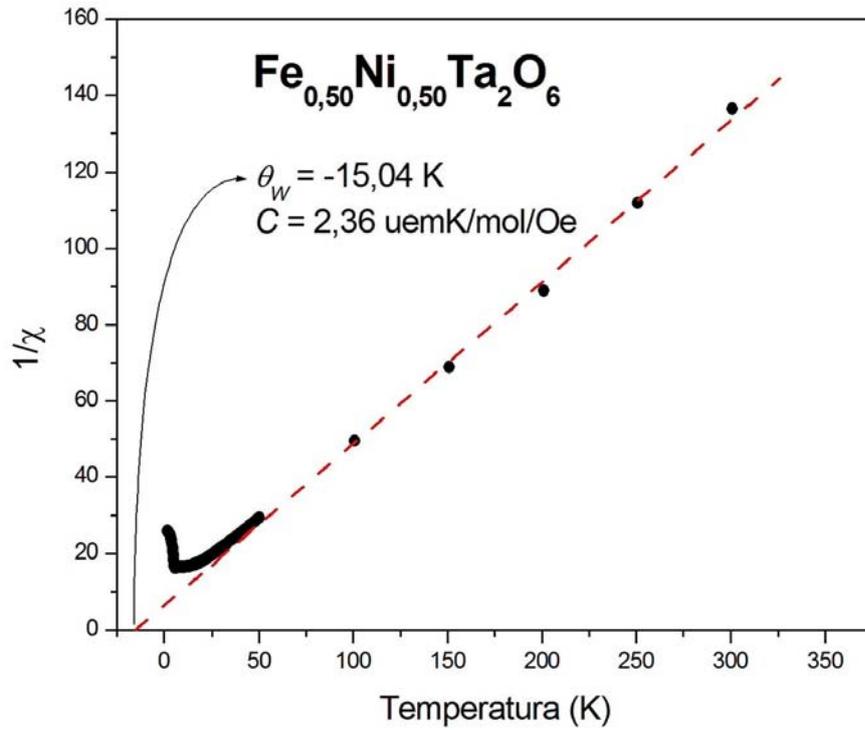


Figura 4.6: Lei de Curie-Weiss aplicada aos pontos de susceptibilidade magnética

Tabela 4.3: Valores obtidos a partir da Lei de Curie-Weiss para a série  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

$x$	$\theta_W$ (K)	$C$ (uemK/mol/Oe)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$g$
0,00	-37,74	1,56	3,53	2,5
0,05	-13	1,16	3,05	2,08
0,15	-42,64	1,98	3,98	2,53
0,20	-27,67	1,65	3,64	2,24
0,22	-20,29	1,55	3,52	2,14
0,24	-21,46	2,05	4,05	2,43
0,27	-20,55	1,71	3,7	2,18
0,30	-22,16	2,01	4,01	2,32
0,40	-17,58	2,19	4,18	2,28
0,50	-15,04	2,36	4,34	2,24
0,55	-11,32	2,31	4,3	2,16
0,60	-12,82	2,41	4,39	2,15
0,65	-11,4	2,57	4,52	2,16
0,80	-9,38	2,84	4,76	2,12
0,90	-9,2	2,99	4,89	2,08
1,00	-9,84	3,51	5,3	2,16

uma resolução mais baixa, a varredura permite um melhor acompanhamento da evolução dos picos magnéticos ao longo da temperatura.

Em seguida, os difratogramas foram refinados para se obter as estruturas cristalográficas e magnéticas pelo Método Rietveld utilizando o programa FullProf. Como procedimento inicial, a fase magnética foi refinada com o mesmo fator de escala da fase cristalográfica; do contrário, a intensidade dos momentos magnéticos iriam variar para compensar a falta da correlação entre as estruturas magnéticas e cristalográficas. Além disso, todos os átomos de *Fe* e *Ni* dos vértices da célula unitária magnética tiveram momentos magnéticos definidos como  $\vec{M}_0 = (M_x, M_x, 0)$  e os do centro como  $\vec{M}'_0 = (-M_x, M_x, 0)$ , concordando, então, com as direções das diagonais maiores dos respectivos sítios magnéticos. As figuras 4.7a e 4.7b mostram os difratogramas a 1,8 e 18 K, respectivamente, para  $x = 0,05$  como exemplo. Nelas, pode-se observar claramente a presença de picos magnéticos a 1,8 K, que desaparecem por completo a 18 K, o que é óbvio, pois está bem acima da sua  $T_N$ , conforme a figura 4.4. Dessa forma, os picos nesta temperatura são referentes somente aos cristalográficos. Através da diferença destes difratômetros, nós extraímos a parte da estrutura cristalográfica desta amostra a fim de melhor apreciar sua estrutura magnética.

Utilizando o procedimento acima para cada amostra, torna-se mais conveniente a análise da evolução das estruturas magnéticas da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , como mostra a figura 4.8. Nesta figura, nós podemos notar 7 difratogramas distintos, quatro delas,  $x = 0,15; 0,24; 0,27$  e  $0,60$ , estão exibindo coexistência de fases magnéticas vizinhas. Na realidade, as amostras  $x = 0,24$  e  $0,27$  exibem as mesmas coexistências de fases magnéticas (com contribuições diferentes), perfazendo, portanto, uma região de coexistências de fases. Um estudo mais detalhado de cada fase se seguirá nas próximas seções.

Como pode-se observar, abaixo das respectivas  $T_N$ , houve o aparecimento das reflexões de Bragg de origem magnética. Foi observado também o aumento progressivo da intensidade relativa dos picos magnéticos à medida que a temperatura de medida diminuía. A figura 4.9 mostra uma varredura de 2,7 K a 6,4 K, tomada para  $x = 0,55$ , com o objetivo de observar a evolução dos picos magnéticos. Nela, podemos ratificar a temperatura de ordem desta amostra em torno de 4,7 K, concordando, assim, com o diagrama mostrado na figura 4.4.

Embora esta seção seja dedicada a análise da parte magnética do composto, iremos aproveitar os resultados obtidos pela DN para analisar a variação de alguns dados cristalográficos e compará-las com os da DRX. A partir dos difratogramas obtidos em 1,8 e 18 K, foram calculados as variações dos volumes em função da concentração de *Fe*, na tentativa de verificar alguma relação entre ordem/estrutura magnética e volume da célula unitária. Os erros na determinação dos volumes da célula unitária variam de 0,02 e chegam a aproximadamente  $0,09 \text{ \AA}^3$  devido à imprecisão na determinação do comprimento de onda utilizado durante os diferentes períodos de medidas. Os resultados encontram-se na figura 4.10. À primeira vista, tem-se a impressão que volume da célula unitária segue regime

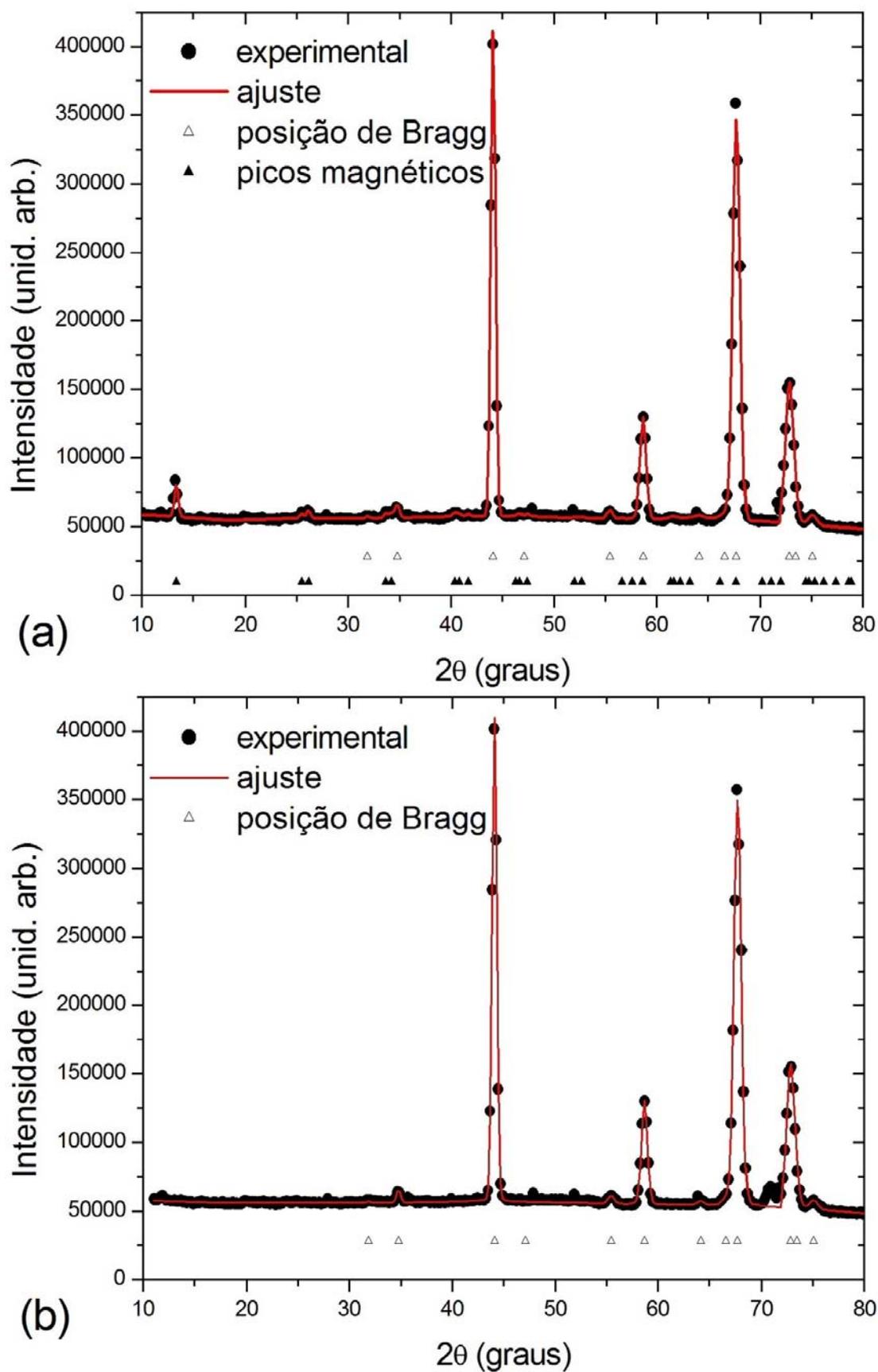


Figura 4.7: Refinamento do difratograma de nêutrons para  $Fe_{0,05}Ni_{0,95}Ta_2O_6$  a (a) 1,8 K e (b) 18 K.

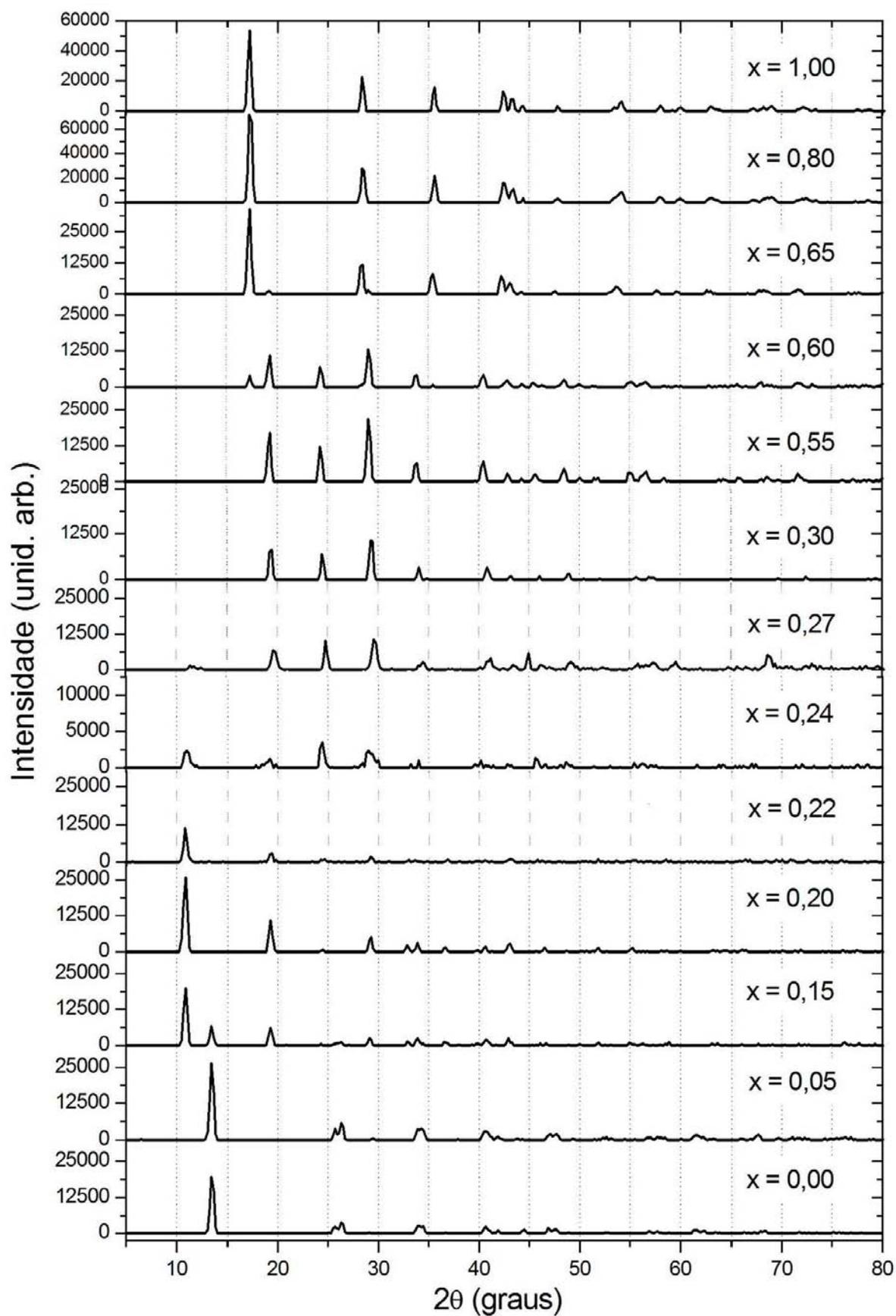


Figura 4.8: Difratograma de nêutrons das fases magnéticas do sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  a 1,8 K. A contribuição cristalográfica (difratograma DN a 18 K) foi subtraída.

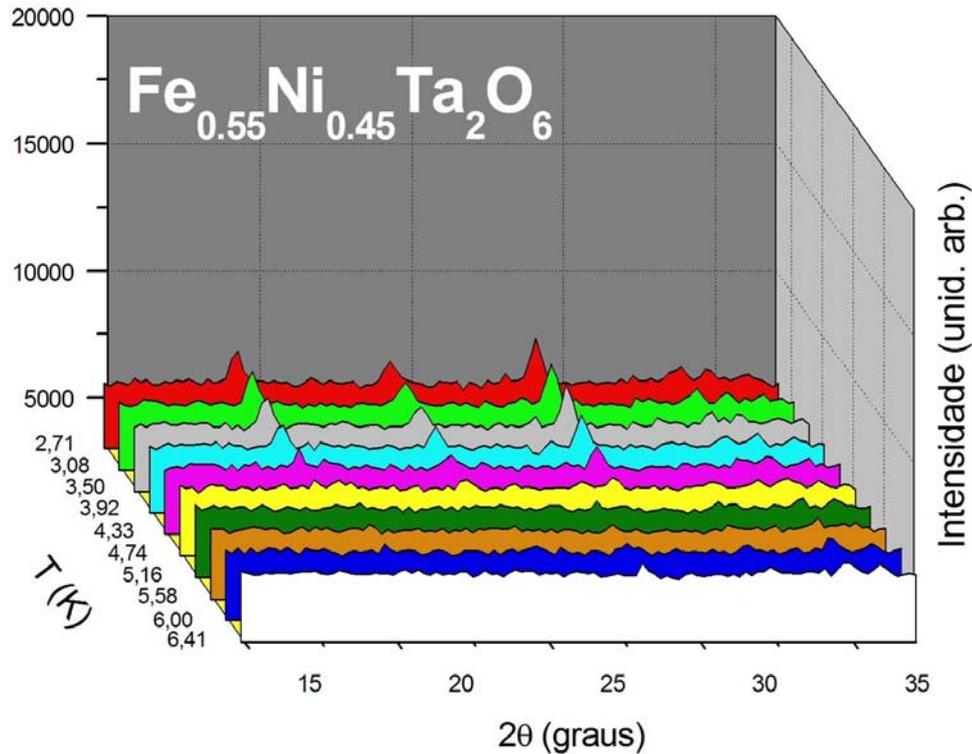


Figura 4.9: Rampa de temperatura dos difratogramas de nêutrons (contribuição magnética) de 2,7 K a 6,4 K para  $Fe_{0,55}Ni_{0,45}Ta_2O_6$ .

diferente para cada estrutura magnética diferente, como aparenta, por exemplo, na região  $0,30 \leq x \leq 0,50$ . Nesta região, as amostras apresentam estruturas magnéticas idênticas entre si e completamente distintas em relação às demais, salvo  $x = 0,55$ . Porém, na região paramagnética a 18 K, o diagrama permanece praticamente inalterado, contrariando assim a possibilidade dessa hipótese. Além disso, outro detalhe importantíssimo deve ser evidenciado: estas amostras foram medidas no mesmo período que as amostras  $x = 0,80$  e  $0,90$  (maio de 2007), onde podemos visualizar uma razoável linearidade entre eles, apesar das estruturas magnéticas destas serem bem diferentes das primeiras. O mesmo acontece com as amostras  $x = 0,22$  e  $0,24$ , que foram medidas em outubro de 2007. As demais amostras foram medidas juntamente no período de dezembro de 2006. Como dizemos logo acima, diferentes períodos de medidas podem gerar suaves alterações no comprimento de onda do feixe de nêutrons<sup>1</sup>, refletindo numa perceptível variação dos parâmetros de rede, e, conseqüentemente, numa mudança do volume da célula unitária. Para comprovar esta argumento, duas medidas de DN nas amostras  $NiTa_2O_6$  foram realizadas em épocas diferentes (dezembro de 2006 e abril de 2007). Apesar de não ser a mesma amostra, elas se mostram bem cristalizadas. Entretanto, o volume da célula unitária variou significativamente, o que ratifica o pressuposto dito acima. Ademais, ponderamos que sejam as estruturas magnéticas modificadas, entre outros fatores, em função da variação linear dos

<sup>1</sup>Regularmente há uma pausa na geração de feixe nêutrons para a manutenção do reator e quando ele é reiniciado, amiúde surgem pequenas variações no comprimento de onda do feixe.

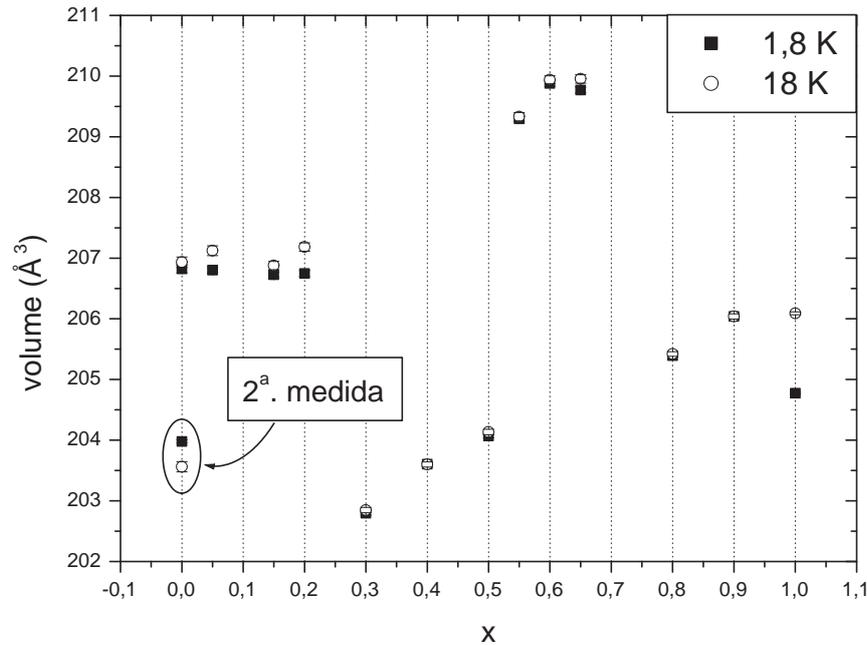


Figura 4.10: Variação do volume da célula unitária à 1,8 K, representada por quadrados pretos e 18 K, representadas por círculos brancos.

parâmetros de rede e não justamente o contrário. Com isto em mente, uma análise é feita mais cuidadosamente na seção 4.5. A seguir é feito um detalhamento das configurações magnéticas obtidas e as respectivas que apresentaram tais configurações.

#### 4.2.1.1 Configuração magnética das amostras $x = 1,00$ ; $x = 0,90$ ; $x = 0,80$ e $x = 0,65$

Amostras  $FeTa_2O_6$ ,  $Fe_{0,90}Ni_{0,10}Ta_2O_6$ ,  $Fe_{0,80}Ni_{0,20}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$  apresentam um conjunto de reflexões magnéticas que pode ser indexado com parâmetros de uma célula magnética do tipo  $(2a, 2b, 2c)$ , onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros obtidos para as respectivas células cristalográficas. A figura 4.11 mostra o refinamento estrutural e magnético da amostra  $FeTa_2O_6$  a 1,6 K. Os vetores de propagação magnética utilizados foram  $\vec{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $\vec{k}'_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , em concordância com o modelo II de Eicher et al. [5], que é a opção correta para  $FeTa_2O_6$ .

As amostras com  $x = 0,90$ ;  $x = 0,80$  e  $x = 0,65$  possuem difratogramas similares ao do  $FeTa_2O_6$ , com diferenças somente nas intensidades relativas das reflexões. Isso significa que pode-se ajustar a fase magnética dessas três amostras com os mesmos vetores de propagação utilizados para o  $FeTa_2O_6$ . Uma ilustração bidimensional e tridimensional desta configuração magnética aparece na fig. 4.12.

As figuras 4.13(a-b-c-d) apresentam as curvas da susceptibilidade magnética com de-

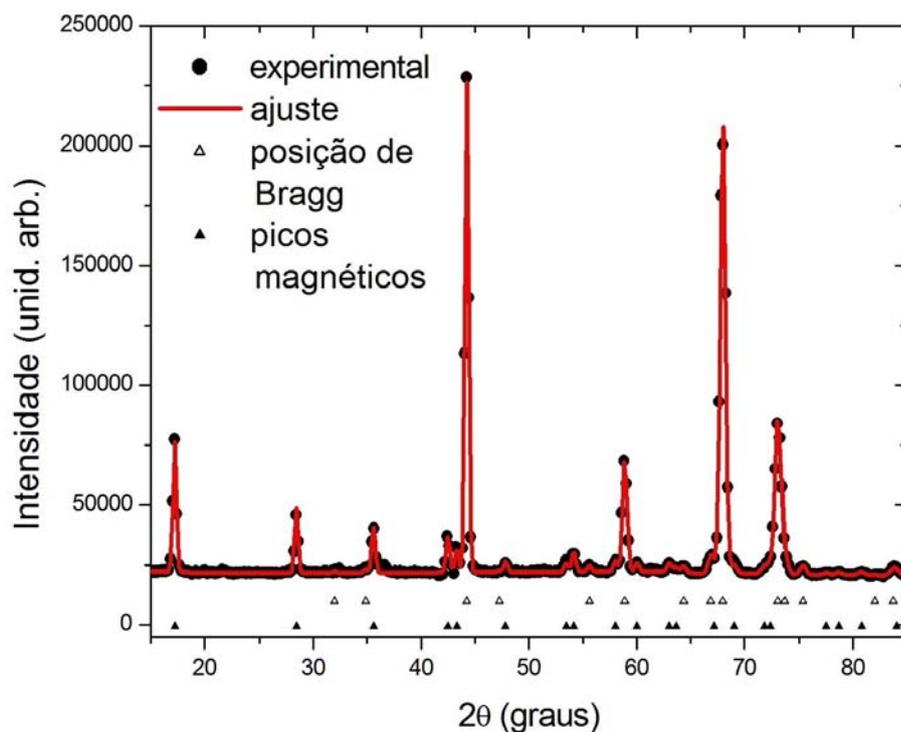


Figura 4.11: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $FeTa_2O_6$  a 1,6 K, indexado com os vetores de propagação  $\vec{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $\vec{k}'_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

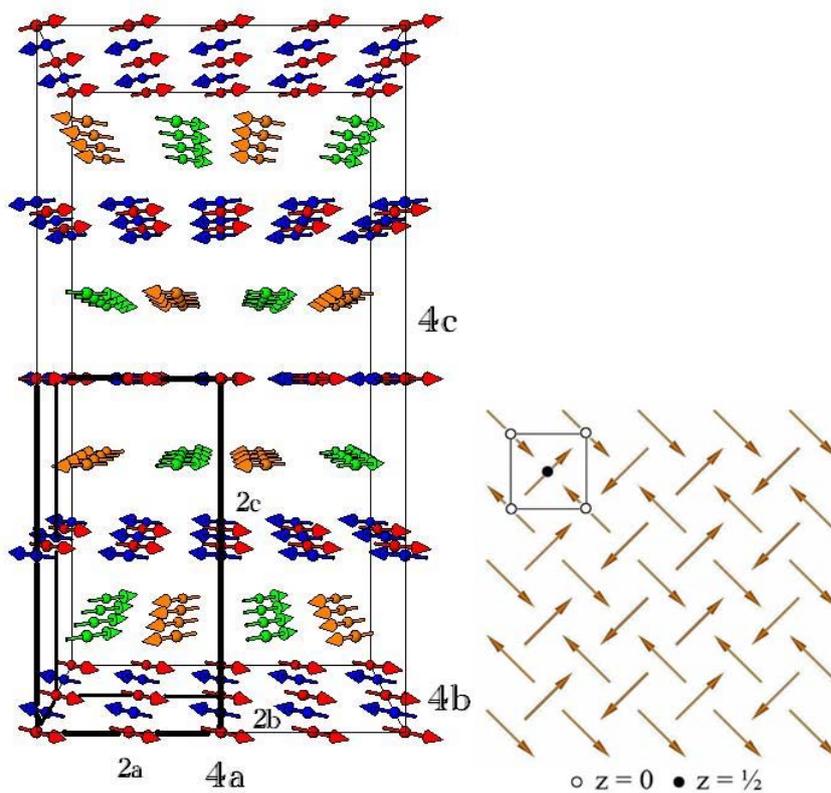


Figura 4.12: Configuração magnética dos vetores de propagação  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}'_1$ .

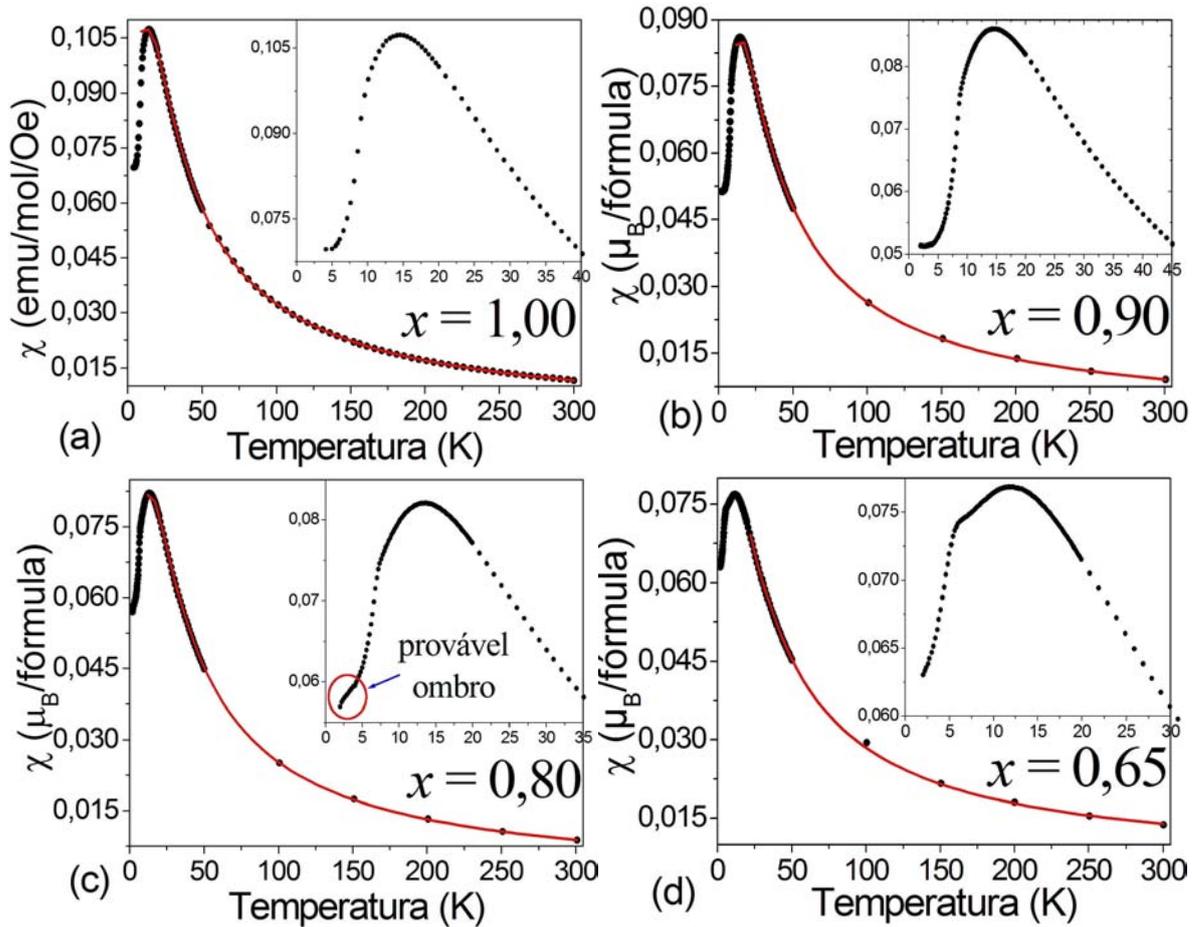


Figura 4.13: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $FeTa_2O_6$ ; (b)  $Fe_{0,90}Ni_{0,10}Ta_2O_6$ ; (c)  $Fe_{0,80}Ni_{0,20}Ta_2O_6$  e (d)  $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

talhe em baixas temperaturas. As curvas  $\chi(T)$  foram ajustadas de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.4. Nos detalhes da susceptibilidade magnética, podemos perceber o surgimento de um leve “ombro” por volta dos 3 K na amostra  $Fe_{0,80}Ni_{0,20}Ta_2O_6$  que se torna mais visível na amostra  $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$  em torno de 6 K. Investigaremos na próxima subseção como se dará a evolução deste ombro à medida que a concentração de  $NiTa_2O_6$  aumenta na série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

Além disso, os ajustes das curvas  $\chi(T)$  das amostras com  $x = 0,90$ ;  $x = 0,80$  e  $x = 0,65$  revelam constantes de anisotropia maiores que a do  $FeTa_2O_6$ , indicando que possuem momentos magnéticos alinhados conforme os eixos de anisotropia, tal como este e como ilustra a figura 4.12. Todas as curvas de susceptibilidade magnética decrescem conforme a Lei de Curie-Weiss [16] para valores acima de 50 K, indicando que o sistema é paramagnético em altas temperaturas.

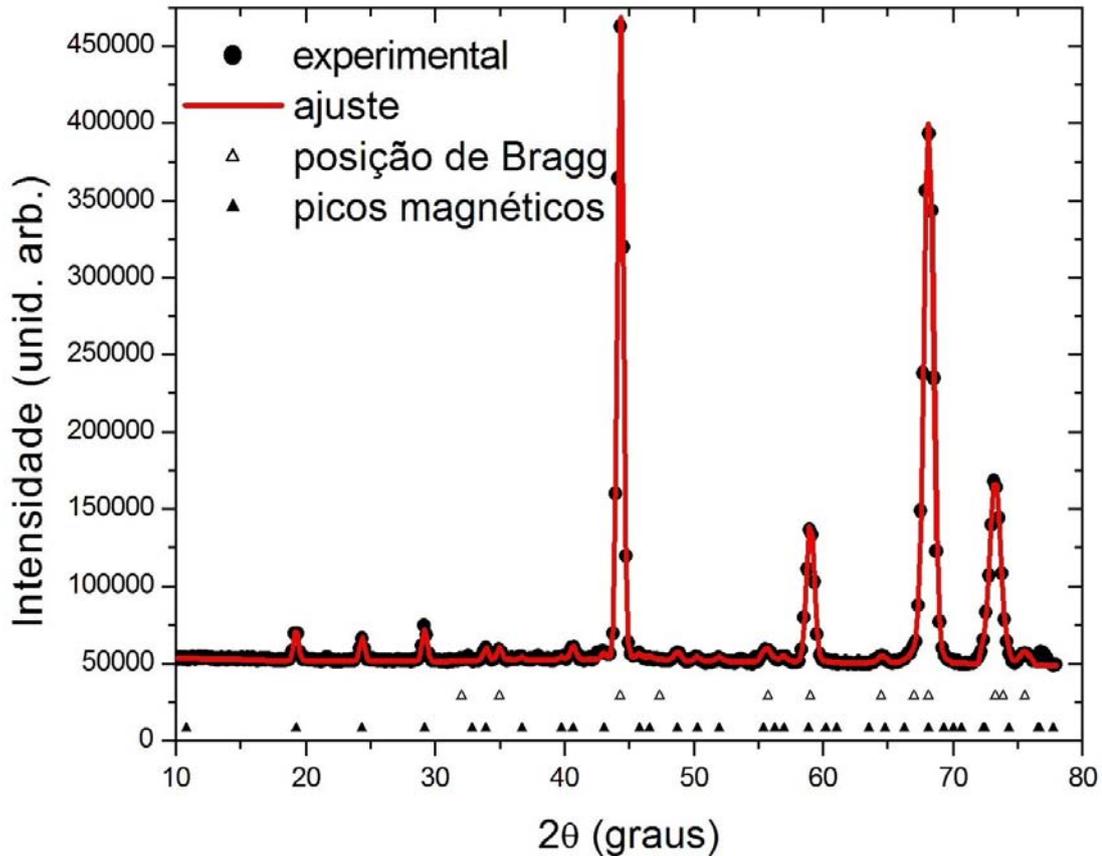


Figura 4.14: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $Fe_{0,40}Ni_{0,60}Ta_2O_6$  a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação  $\vec{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  e  $\vec{k}_2' = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ .

#### 4.2.1.2 Configuração magnética das amostras $x = 0,55$ ; $x = 0,50$ ; $x = 0,40$ e $x = 0,30$

As reflexões magnéticas destas 4 amostras são indexadas com uma célula magnética do tipo  $(4a, 4b, c)$  que pode ser descrita com um vetor de propagação  $\vec{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ . Contudo, novamente os difratogramas podem ser refinados com um ou dois vetores de propagação, ou seja, com os momentos todos na mesma direção ou com os momentos em um plano  $ab$  girados de  $90^\circ$  em relação aqueles nos planos adjacentes. Espera-se que esses compostos, por serem bastante anisotrópicos, privilegiem a segunda opção, de tal modo que foi realizado o refinamento estrutural com dois vetores de propagação. Os vetores utilizados foram  $\vec{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  e  $\vec{k}_2' = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ , aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices e centros das células unitárias cristalográficas. O refinamento estrutural e magnético da amostra  $Fe_{0,40}Ni_{0,60}Ta_2O_6$  a 1,8 K é apresentado na figura 4.14.

Levando-se em conta os parâmetros de rede obtidos com os ajustes das reflexões cristalográficas, tem-se que a posição em  $2\theta$  da primeira reflexão magnética é aproximadamente  $10,8^\circ$ . As medidas realizadas com as amostras deste grupo, feitas em 1,8 K com ângulo inicial  $2\theta_i = 4^\circ$ , indicam que as reflexões magnéticas só aparecem por volta de

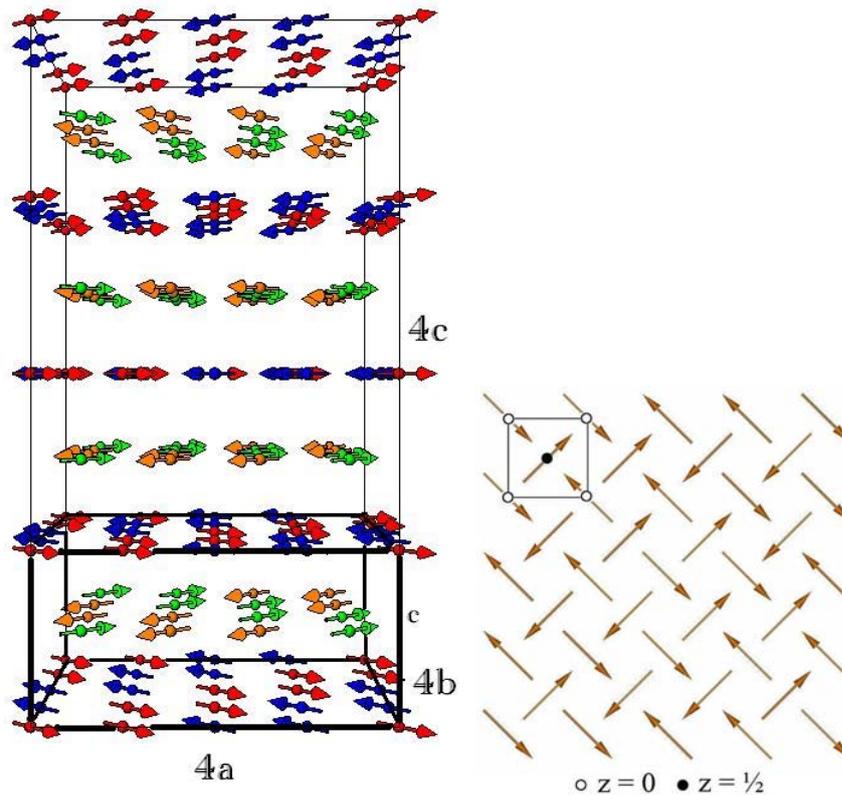


Figura 4.15: Configuração magnética dos vetores de propagação  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ .

$2\theta \simeq 19^\circ$ , ou seja, a primeira reflexão magnética possui intensidade nula, como podemos ver na figura 4.14. Quando isto acontece, significa que os momentos magnéticos estão todos alinhados na mesma direção do vetor de propagação (vide seção 3.2.2.1). Uma ilustração bidimensional e tridimensional desta configuração magnética é mostrada na fig. 4.15.

As curvas de susceptibilidade magnética destas amostras apresentam um comportamento bastante peculiar e exclusivo. Somente estas amostras apresentam uma queda abrupta em baixas temperaturas, ligeiramente acima de suas temperaturas de ordem magnética, como podemos ver na figura 4.16. Além disso, é, no mínimo, curioso observar que à medida que  $x$  vai diminuindo, os máximos parecem ser gradativamente “engolidos” pelo “ombro” observado na subseção anterior. Outra particular característica destas amostras está relacionada com o valor da susceptibilidade magnética em altas temperaturas. Podemos ver que a 300 K o valor da susceptibilidade gira em torno de  $0,02 \mu_B/\text{fórmula}$ , enquanto que para as da subseção anterior, nós obtivemos um valor em torno de  $0,01 \mu_B/\text{fórmula}$ . Especulamos que estes fenômenos seriam devidos a uma contribuição ferromagnética oriundo de uma pequena quantidade de ferro metálico utilizado na síntese de  $FeTa_2O_6$ , embora ele passe despercebido na DRX. Em contrapartida, a curva da susceptibilidade para o  $FeTa_2O_6$ , mostrada na figura 4.13-a, não apresenta algo semelhante. Além disso, o fenômeno possui um comportamento evolutivo, parecendo ser,

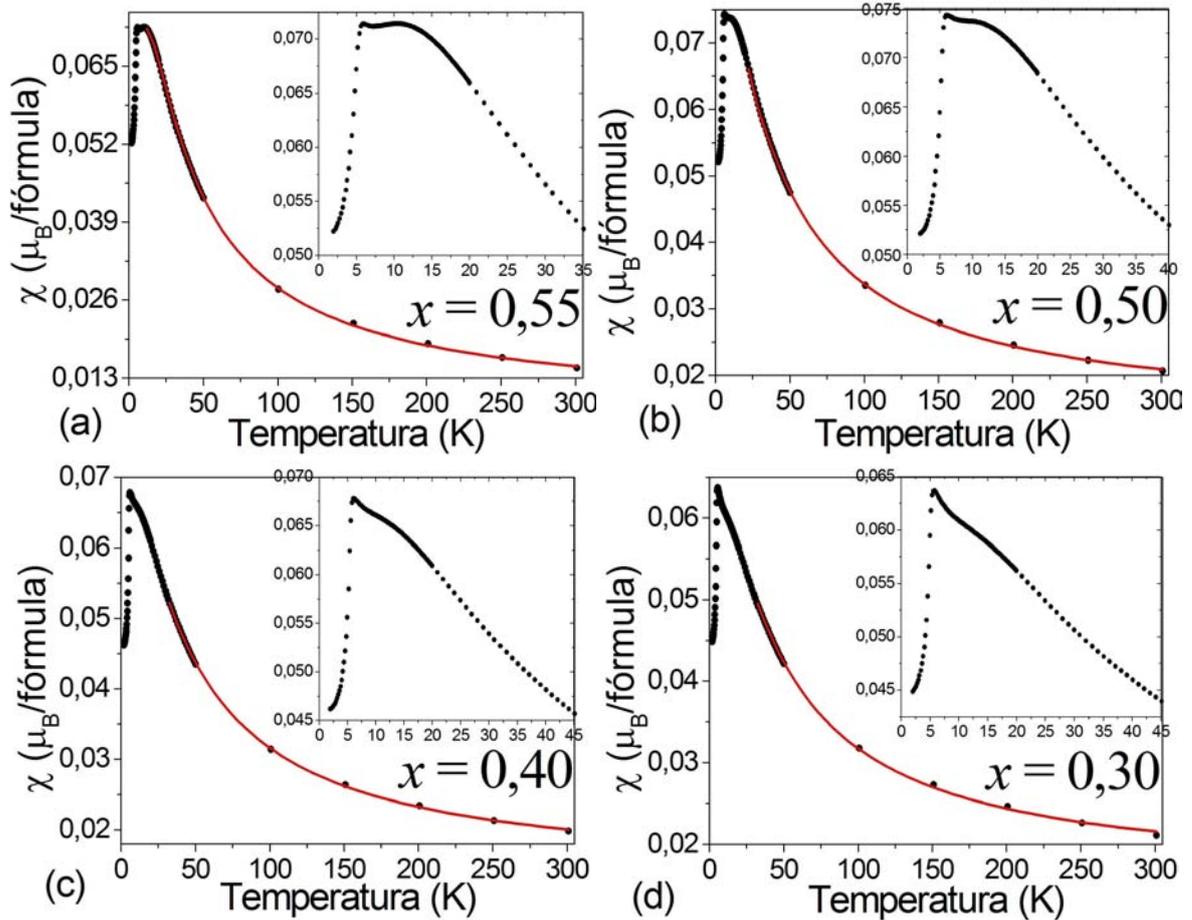


Figura 4.16: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $x = 0,55$ ; (b)  $x = 0,50$ ; (c)  $x = 0,40$  e (d)  $x = 0,30$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

portanto, algo inerente para estas amostras e não um problema de síntese.

#### 4.2.1.3 Configuração magnética da amostra $x = 0,22$ e $x = 0,20$

As reflexões magnéticas destas amostras são indexadas com uma célula magnética do tipo  $(4a, 4b, c)$ , e pode ser descrita com um vetor de propagação  $\vec{k}_3 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ , idêntico ao da subseção 4.2.1.2. Entretanto, podemos notar as diferenças existentes entre elas no que concerne às intensidades relativas das reflexões magnéticas. Enquanto que, na subseção anterior, tínhamos relatado que na posição  $2\theta = 10,8^\circ$  as amostras possuíam uma reflexão com intensidade nula; nestas amostras ( $x = 0,22$  e  $x = 0,20$ ), vemos claramente na figura 4.8 uma intensidade da reflexão magnética bastante acentuada nessa posição. Além disso, desta vez a intensidade torna-se aproximadamente nula para  $2\theta$  um pouco acima de  $24^\circ$ , enquanto que para as outras amostras da subseção anterior, esta posição mostra um pico de reflexão magnética significativo.

Assim como antes, os difratogramas foram refinados com dois vetores de propagação, procurando obedecer a anisotropia mediada pelos octaedros oxigênio, ou seja, com os

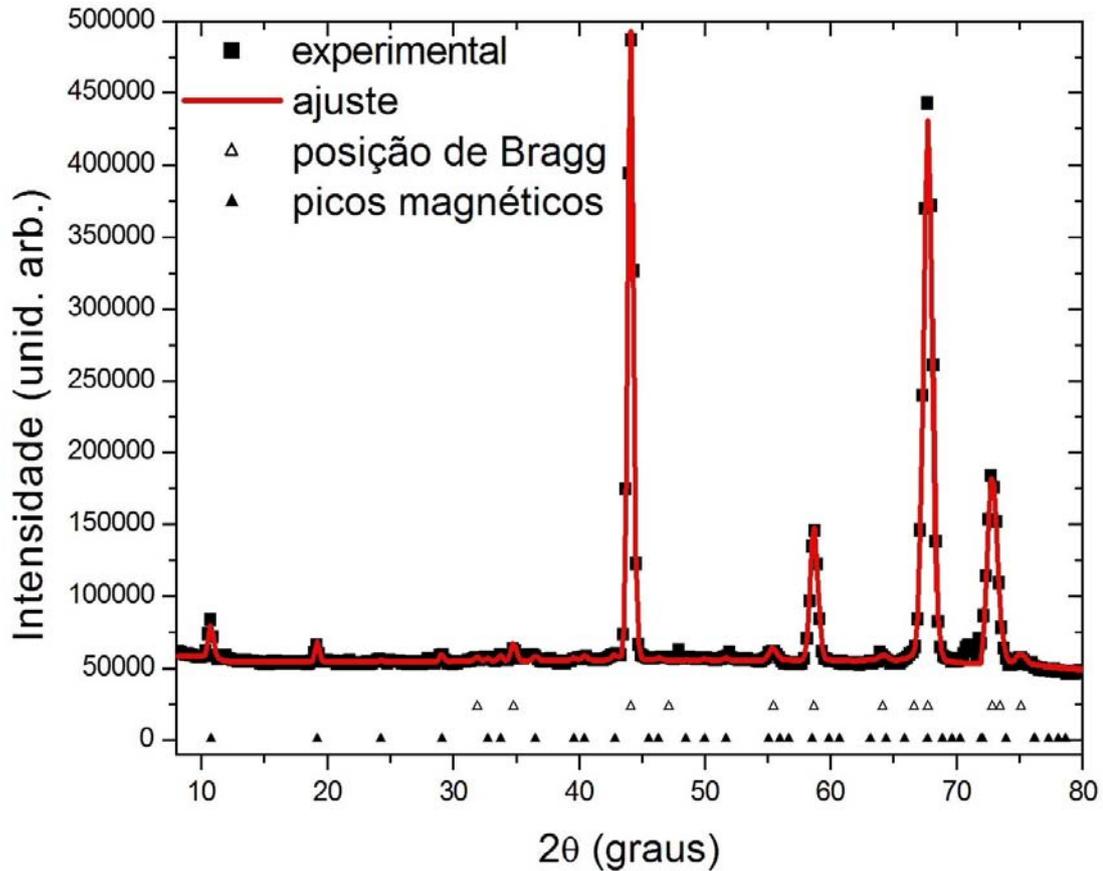


Figura 4.17: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação  $\vec{k}_3 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  e  $\vec{k}_3' = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ .

momentos em um plano  $ab$  girados de  $90^\circ$  em relação aqueles nos planos adjacentes. As diferenças nas intensidades relativas nas duas estruturas comparadas reflete somente numa troca de sinal nestes novos vetores de propagação,  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ , em relação aos anteriores  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ . Sendo mais claro, os vetores utilizados foram  $\vec{k}_3 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  e  $\vec{k}_3' = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ , aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices e centros das células unitárias cristalográficas. O refinamento estrutural da amostra  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  é apresentado na figura 4.17.

A figura 4.18 nos ajuda a compreender melhor como é a configuração espacial dos momentos magnéticos. Pode-se observar que em ambas as estruturas (referente às estruturas apresentadas nesta subseção e na 4.2.1.2) os momentos magnéticos seguem uma ordem do tipo " + + - - + + - - " ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ , porém, os arranjos das cadeias ferromagnéticas e antiferromagnéticas são invertidas ao longo das direções paralela ou perpendicular às orientações de spin nessas duas estruturas. Por exemplo, se no plano  $z = 0$  considerarmos os spins orientados na direção  $[\bar{1}10]$ , os vetores de propagação  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$  configura uma cadeia ferromagnética na direção  $[110]$  (perpendicular) e antiferromagnética em  $[\bar{1}10]$  (paralela); enquanto que os vetores  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$  configura uma cadeia ferromagnética na direção  $[\bar{1}10]$  (paralela) e antiferromagnética em  $[110]$  (perpendicular).

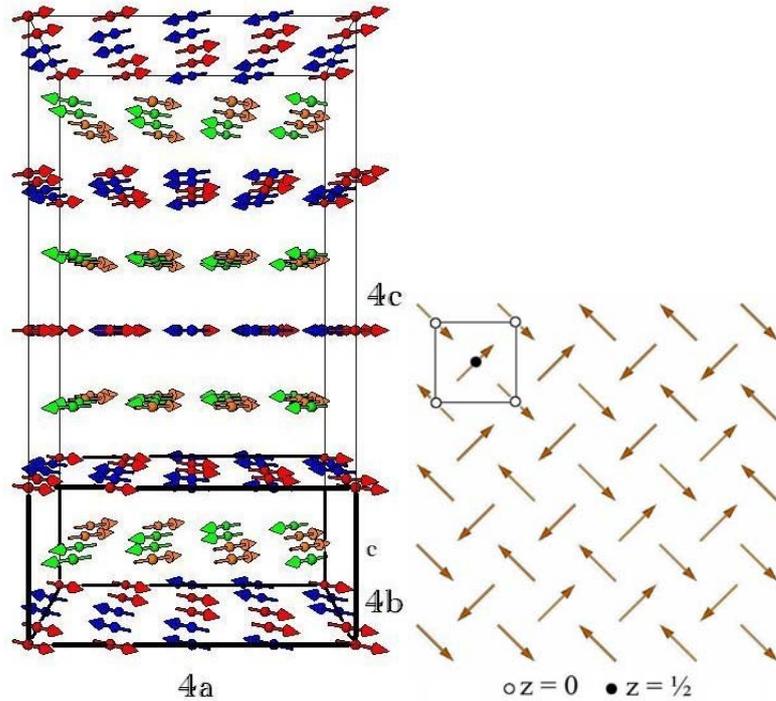


Figura 4.18: Configuração magnética dos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ .

Tabela 4.4: Cadeias ferromagnéticas (FM) ou antiferromagnéticas (AFM) das estruturas magnéticas indexadas pelos vetores de propagação  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ , e  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$  nas direções  $[110]$  e  $[\bar{1}10]$  nos planos  $z = 0$  (spins orientados na direção  $[\bar{1}10]$ ) e  $z = \frac{1}{2}$  (spins orientados na direção  $[110]$ ).

	$z = 0$		$z = \frac{1}{2}$	
	$[110]$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	$[\bar{1}10]$
$\vec{k}_2$ e $\vec{k}_2'$	FM	AFM	AFM	FM
$\vec{k}_3$ e $\vec{k}_3'$	AFM	FM	FM	AFM

Este mesmo raciocínio é válido no plano  $z = \frac{1}{2}$ , como podemos observar nas figuras 4.15 e 4.18, e sistematizadas na tabela 4.4.

A curva da susceptibilidade magnética mostra um comportamento bastante distinto em relação ao grupo anterior. Na figura 4.19b, notamos que após um máximo em torno de 8 K, a susceptibilidade da amostra  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  volta a crescer novamente e intensamente abaixo de 6 K, como se ocorresse um *spin flip*, mas em uma bizarra condição do campo crítico dependente da temperatura. Para a amostra  $Fe_{0,22}Ni_{0,78}Ta_2O_6$ , mostrada na figura 4.19a, o máximo da curva parece não ter sido alcançado. Mas, se observarmos com mais atenção o comportamento da curva abaixo de 10 K na figura 4.20, podemos perceber uma leve inflexão desta curva em  $T = 7,6$  K. Esta inflexão é confirmada através do cálculo de  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ , no detalhe da figura 4.20, e indica um provável desmontamento (ou desvanecimento) do máximo observado em  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  sobre o “resurgimento” da susceptibilidade também observada nesta amostra.

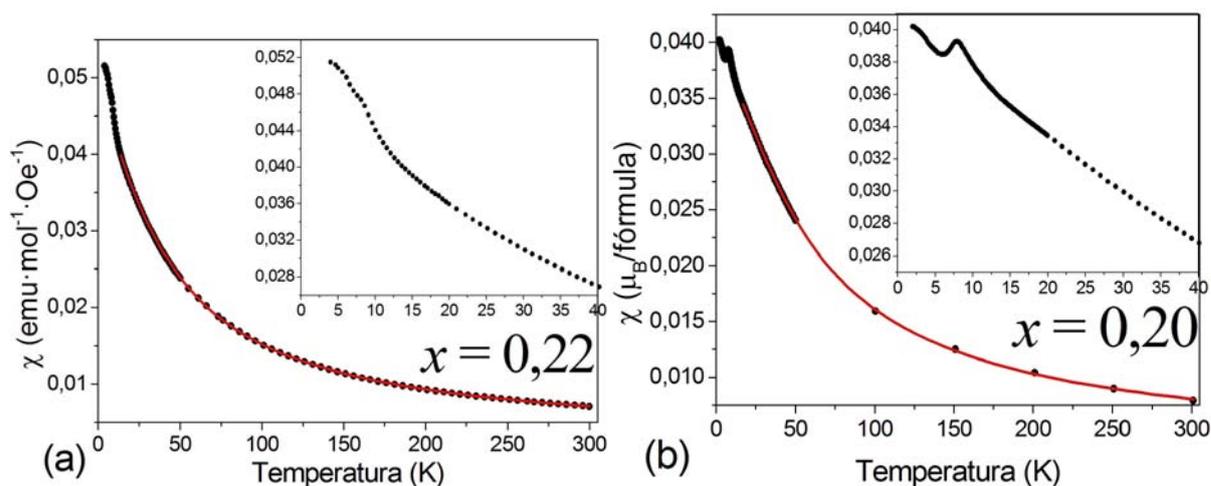


Figura 4.19: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $x = 0,22$  e (b)  $x = 0,20$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

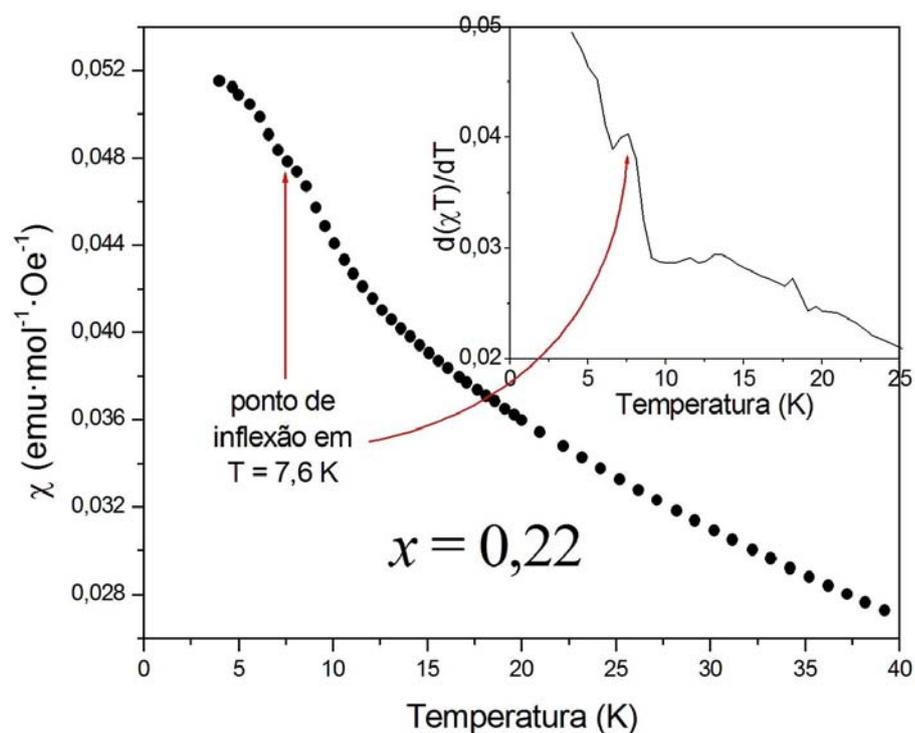


Figura 4.20: Detalhe da susceptibilidade magnética para a amostra  $Fe_{0,22}Ni_{0,78}Ta_2O_6$  com análise do ponto de inflexão em  $T = 7,6$  K. No canto superior esquerdo, a inflexão é confirmada através do cálculo de  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ .

Este comportamento ainda não é bem compreendido, mas não o atribuímos a qualquer impureza de síntese da amostra, uma vez que tanto a DRX quanto a DN não indicam quaisquer picos espúrios. Além disso, este comportamento atípico persiste para outras amostras com baixa concentração de ferro, como é mostrado adiante.

#### 4.2.1.4 Configuração magnética das amostras $x = 0,05$ e $x = 0,00$

As amostras  $Fe_{0,05}Ni_{0,95}Ta_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$  apresentam um conjunto de reflexões magnéticas que pode ser indexado com parâmetros de uma célula magnética do tipo  $(4a, 4b, 2c)$ , onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros obtidos para as respectivas células cristalográficas das amostras. O vetor de propagação magnética  $\vec{k}_4 = \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$  definido por Ehrenberg et al. [8] foi o único a ajustar todas as reflexões magnéticas. As figuras 4.7a e 4.7b mostram os difratogramas a 1,8 e 18 K, respectivamente, para  $x = 0,05$ , como exemplo.

Contudo, uma outra maneira de ajuste é possível considerando dois vetores de propagação. Na verdade, essa possibilidade corresponde ao modelo II de Eicher et al. [5], em que os momentos magnéticos aparecem todos no plano  $ab$ , porém girados de  $90^\circ$  entre os planos adjacentes, seguindo as direções principais dos octaedros de oxigênio. Esta opção de utilizar dois vetores de propagação foi utilizada em todos os refinamentos com êxito.

Os vetores de propagação utilizados foram  $\vec{k}_4 = \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$  e  $\vec{k}'_4 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$ , aplicados aos sítios magnéticos localizados respectivamente nos vértices (posições atômicas  $(0,0,0)$ ) e nos centros das células cristalográficas (posições atômicas  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ), como podemos observar a ilustração bidimensional e tridimensional desta configuração magnética na fig. 4.21. A diferença desta configuração magnética em relação às duas anteriores é justamente a componente  $\frac{1}{2}$  na direção  $c$ , mantendo uma ordem do tipo “+ - + -” ao longo dessa direção. Na seção , mostraremos ajustes para várias possibilidades de vetores de propagação magnética para estas amostras e veremos que a nossa escolha é mais bem sucedida do que a de Ehrenberg et al. [8].

As curvas de susceptibilidade magnética destas amostras apresentam comportamentos distintos entre si. Apesar de suas estruturas magnética serem idênticas, uma quantidade de apenas 5% de  $FeTa_2O_6$  nas amostras de  $NiTa_2O_6$  é capaz de causar uma modificação no comportamento da susceptibilidade em baixas temperaturas. Na figura 4.22a, observamos que a amostra  $Fe_{0,05}Ni_{0,95}Ta_2O_6$  possui um comportamento similar ao da amostra  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$ , em que susceptibilidade volta a crescer incessantemente abaixo de 6 K, após um máximo em torno de 15 K. Para a amostra  $NiTa_2O_6$ , a curva (figura 4.22b) apresenta um comportamento esperado e reproduz os resultados da literatura [2, 41].

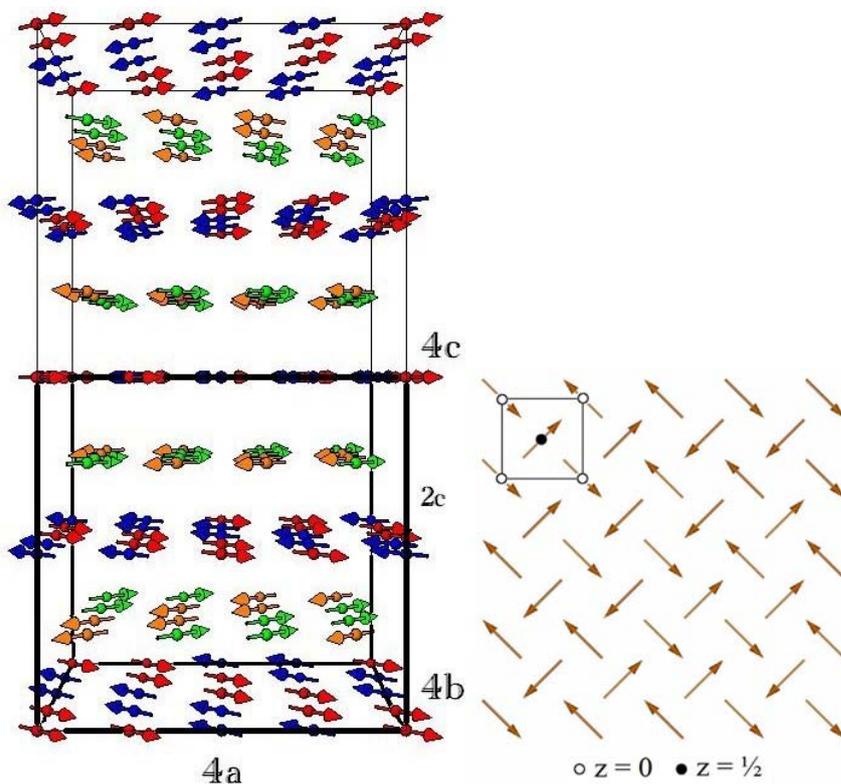


Figura 4.21: Configuração magnética dos vetores de propagação  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$ .

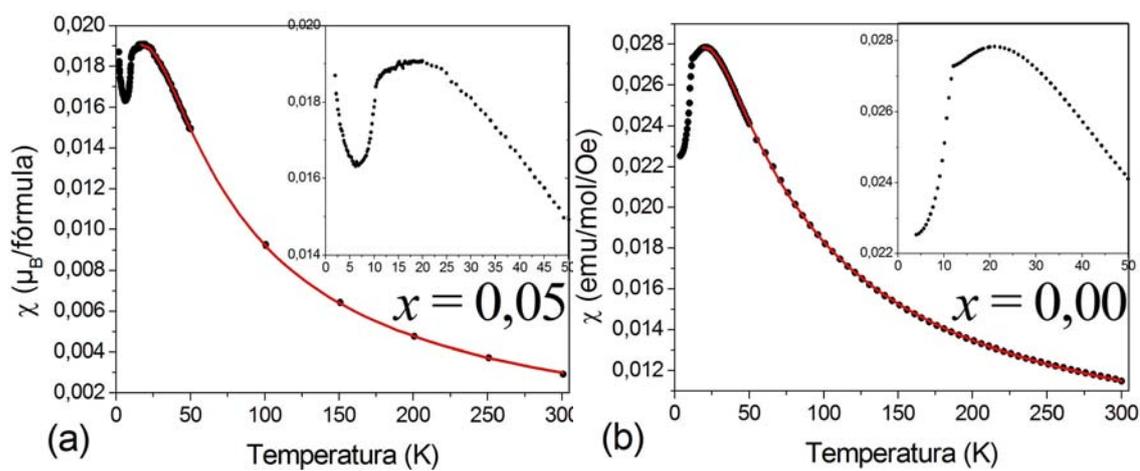


Figura 4.22: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $x = 0,05$  e (b)  $NiTa_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

#### 4.2.1.5 Configurações magnéticas das amostras $x = 0,60$ ; $x = 0,27$ ; $x = 0,24$ e $x = 0,15$

Entre todas as amostras desta série submetidas a estudos com DN, foram as amostras  $Fe_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$ ,  $Fe_{0,27}Ni_{0,73}Ta_2O_6$ ,  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$  que apresentaram os resultados mais interessantes. Como podemos perceber na figura 4.8 (exibida na seção 4.2.1), estas amostras exibiram coexistência de duas configurações magnéticas ordenadas, ou seja, os difratogramas de cada amostra, medidos a  $T = 1,8 K$ , apresentaram dois conjuntos de reflexões magnéticas que são indexados completamente quando utilizados os quatros vetores de propagação  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_1'$ ,  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$  para  $x = 0,60$ ;  $\vec{k}_2$ ,  $\vec{k}_2'$ ,  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$  para  $x = 0,27$  e  $0,24$ ; e  $\vec{k}_3$ ,  $\vec{k}_3'$ ,  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$  para  $x = 0,15$ . Na figura 4.23, é mostrado o refinamento dos difratogramas medidos em  $T = 1,8 K$ . O ajuste dos picos magnéticos através do Método Rietveld só foi possível utilizando parâmetros distintos de refinamento para as duas fases magnéticas, ao invés de um único para as duas. Ou seja, foi necessário considerar os momentos magnéticos independentes entre si, o que parece razoável, uma vez que estamos tratando de um fenômeno de coexistência de fases magnéticas diferentes.

Cada amostra apresenta fase cristalográfica única e bem cristalizada. Ou seja, não há indícios de haver regiões de amostras com frações molares de  $Fe$  diferentes, cada uma com configuração magnética. Para  $x = 0,60$ , vemos claramente na figura 4.4 que ela possui uma temperatura de ordenamento magnético mais baixa que a sua vizinhança. Esta característica foi uma referência utilizada com sucesso a fim de prever a concentração de  $Fe/Co$ , na qual haveria, como de fato houve, o fenômeno da coexistência de fases magnéticas para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  [9].

Para  $x = 0,27$  e  $0,24$ , infelizmente, por motivo de limitação no controle de temperatura do SQUID<sup>2</sup>, não foi possível determinar as suas temperaturas de Néel. Entretanto, as medidas de DN realizadas para algumas temperaturas revelaram uma característica que há tempo nós já havíamos especulando: se os ajustes Rietveld indicam que as estruturas magnéticas têm momentos magnéticos independentes, então seria possível que suas temperaturas de ordem magnética não fossem forçosamente as mesmas. A figura 4.24a mostra a contribuição magnética para os difratogramas de nêutrons da amostra  $Fe_{0,27}Ni_{0,73}Ta_2O_6$  nas temperaturas 1,8 e 4 K. Estes difratogramas apresentam forte variações no que diz respeito às intensidades relativas dos seus momentos magnéticos, sobretudo entre  $10^\circ$  e  $30^\circ$ , aparentando que em 4 K os momentos magnéticos correspondentes aos vetores  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$  tem maior importância na determinação da estrutura magnética desta amostra.

Na figura 4.24b, vemos também os difratogramas da amostra  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  nas temperaturas 1,8 e 4 K. É fácil notar que estes dois difratogramas são bem distintos, e que em 4 K o difratograma tem uma grande semelhança com o da amostra  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  em 1,8 K. Ou seja, enquanto a amostra  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  revela uma coexistência de duas

<sup>2</sup>Das 4 amostras, estas foram as únicas que foram medidas no magnetômetro de SQUID cujo limite inferior não passou de 3,5 K.

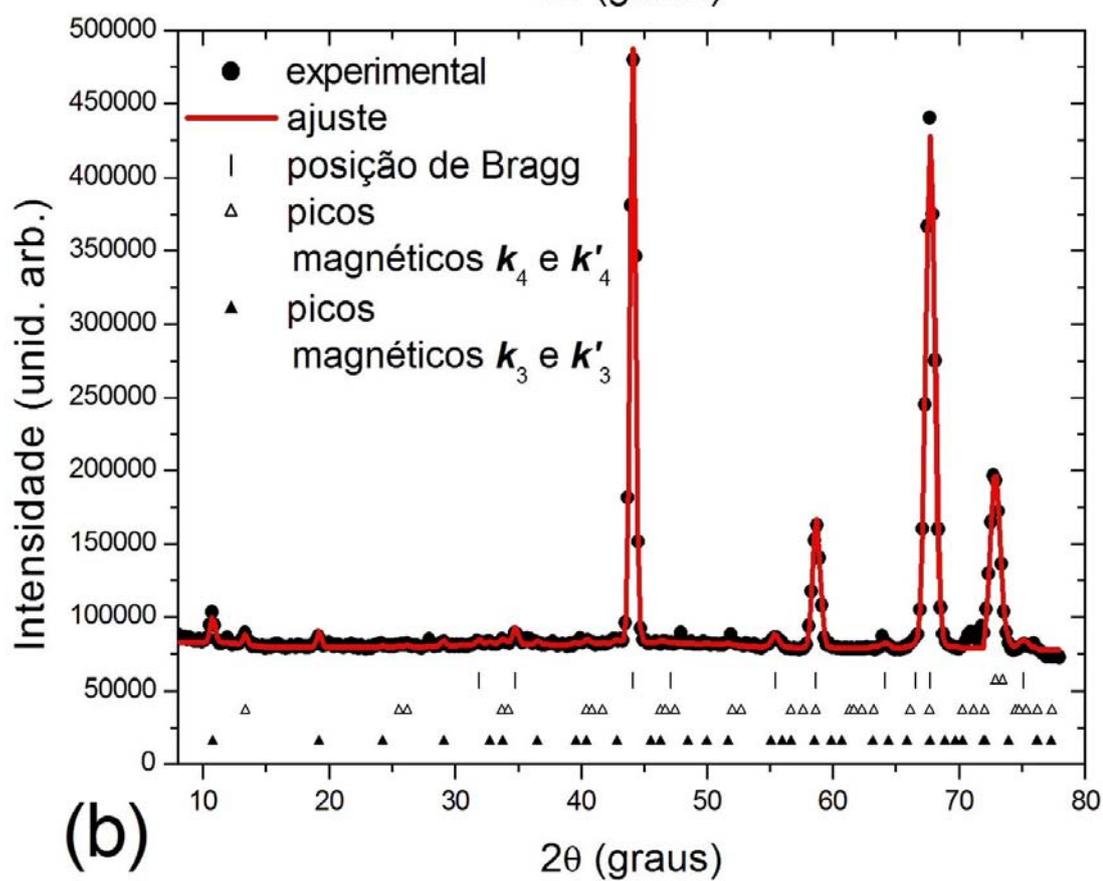
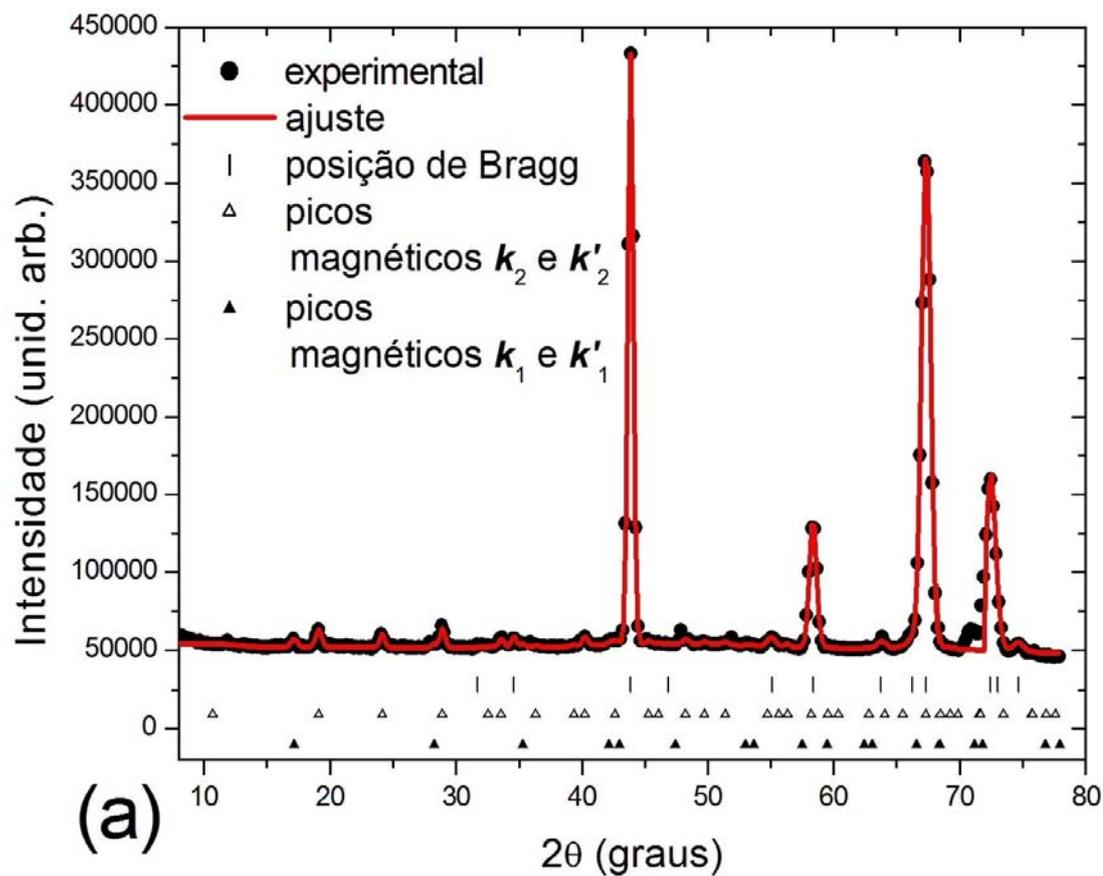


Figura 4.23: Refinamento estrutural e magnético das amostras a)  $Fe_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$  e b)  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$  a 1,8 K.

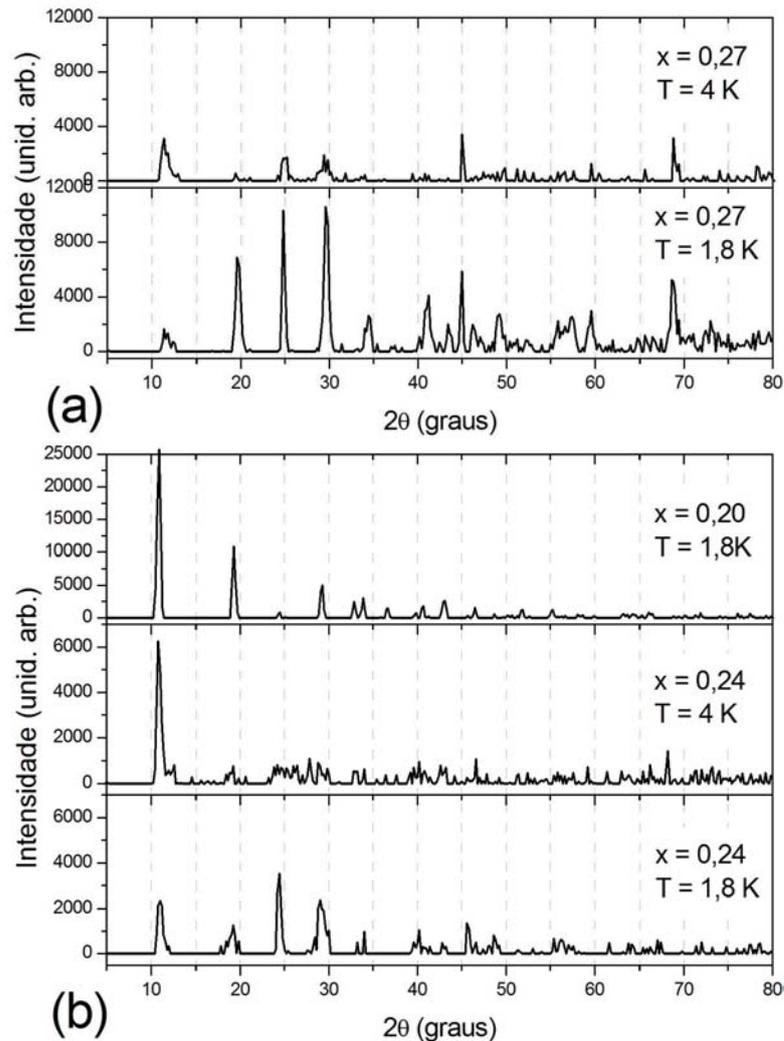


Figura 4.24: Detalhe das reflexões magnéticas no difratograma de nêutrons para (a)  $x = 0,27$ ; (b)  $x = 0,24$  em 4 e 1,8 K e para  $x = 0,20$  em 1,8 K.

fases magnéticas em 1,8 K, em 4 K é possível conceber apenas uma fase: a fase indexada pelos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ . A tabela 4.5 mostra os valores encontrados dos momentos magnéticos para estas duas temperaturas para as amostras  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,27}Ni_{0,73}Ta_2O_6$ . Por conveniência, denotamos por  $\mu_2$  e  $\mu_3$  os momentos magnéticos correspondentes aos vetores de propagação  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ , e  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$  respectivamente. Como suspeitamos para a amostra  $Fe_{0,27}Ni_{0,7}Ta_2O_6$ , a intensidade de  $\mu_3$  é muito menor que  $\mu_2$  em 1,8 K, mas, este cai rapidamente em 4 K, tendo sua intensidade praticamente igual a do  $\mu_2$ . Para a amostra  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$ , o valor encontrado para  $\mu_2$  em 4 K pode ser considerado desprezível, de modo que podemos considerar nesta temperatura a manifestação somente da fase correspondente aos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ , que, por sinal, a intensidade do seu momento magnético aumenta em 4 K.

A semelhança do difratograma de  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  a 4 K com a do  $Fe_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$ , mostrada na figura 4.24b, só não é maior porque provavelmente em  $T = 4$  K, a amostra  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  está ainda se ordenando. Por isso, se vê bastante ruído na linha de

Tabela 4.5: Momentos magnéticos  $\mu_2$  e  $\mu_3$  para as amostras  $x = 0,24$  e  $x = 0,27$  em 4 e 1,8 K.

$T$ (K)	$Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$		$Fe_{0,27}Ni_{0,73}Ta_2O_6$	
	$\mu_2$ ( $\mu_B$ )	$\mu_3$ ( $\mu_B$ )	$\mu_2$ ( $\mu_B$ )	$\mu_3$ ( $\mu_B$ )
4	$0,46 \pm 0,20$	$1,57 \pm 0,12$	$0,84 \pm 0,28$	$0,62 \pm 0,25$
1,8	$1,10 \pm 0,23$	$1,22 \pm 0,15$	$1,98 \pm 0,13$	$0,75 \pm 0,22$

Tabela 4.6: Momentos magnéticos  $\mu_3$  e  $\mu_4$  para a amostra  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$  em 8, 4 e 1,8 K.

$T$ (K)	$\mu_3$ ( $\mu_B$ )	$\mu_4$ ( $\mu_B$ )
8	inexistente	$1,20 \pm 0,09$
4	$1,93 \pm 0,06$	$1,14 \pm 0,08$
1,8	$1,98 \pm 0,06$	$1,09 \pm 0,09$

base nesta temperatura.

Já para  $x = 0,15$ , não é possível confirmar esta particularidade através da figura 4.4. Talvez haja um mínimo bastante local e estreito, sendo necessário examinar vizinhanças mais próximas para confirmar esta hipótese.

Apesar desta deficiência de investigações mais detalhadas em torno de  $x = 0,15$ , esta amostra também revelou o mesmo fenômeno apresentado na amostra  $x = 0,24$ . A figura 4.25 mostra o difratograma de DN para as temperaturas 4, 8 e 18 K. Nela, vemos nitidamente que na temperatura de 4 K, todos os picos magnéticos das duas fases estão presentes (conforme previsto pelos resultados na figura 4.4); a 18 K, nenhum pico magnético é apresentado (idem); e a 8 K, em torno de sua temperatura de ordem, surge apenas picos magnéticos de uma única fase, indexada pelos vetores de propagação  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}'_4$ , os mesmos utilizados para  $x = 0,05$  e  $x = 0,00$ . A outra fase parece não ter se ordenado ainda nesta temperatura, ou, provavelmente, parte destes momentos magnéticos seriam reorientados para a outra fase indexada pelos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}'_3$  à medida que a temperatura fosse diminuindo, caracterizando uma região com estrutura magnética metaestável. Este mesmo argumento pode ser aplicado também para  $x = 0,24$ . A tabela 4.6 mostra que as intensidades dos momentos magnéticos de  $\mu_3$  são bem maiores que as de  $\mu_4$  em 1,8 e 4 K, e que este mantém a sua intensidade praticamente constante nas temperaturas medidas.

Se esta hipótese estiver correta, possivelmente temos uma faixa de coexistência de fases definida e delimitada pelo cruzamento das linhas das fases magnéticas vizinhas ao invés de apenas uma linha de coexistência de fases em  $T < T_N$ . Assim, para  $x = 0,24$  teríamos, provavelmente, ultrapassado a linha crítica ao descermos de 4 para 1,8 K; e para  $x = 0,15$ , essa linha crítica estaria entre 8 e 4 K. A figura 4.26 representa um esquema da hipótese defendida para o caso da amostra  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ . Nela, vemos que no ponto, estimado como ponto bicrítico, em  $x = 0,154$  e  $T = 7,13$  K, ocorre, de fato, um

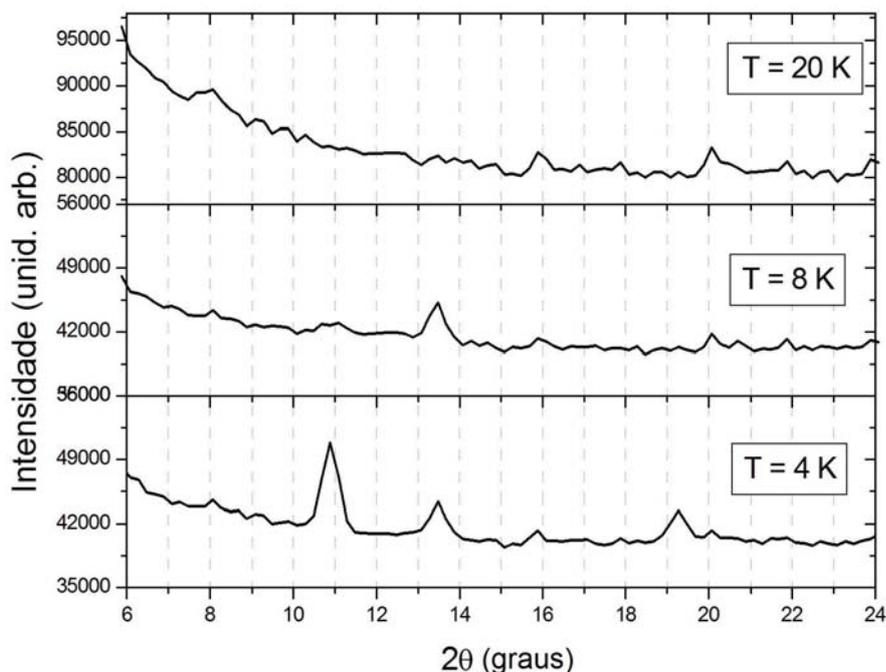


Figura 4.25: Detalhe das reflexões magnéticas no difratograma de nêutrons para a amostra  $x = 0,15$  em 4, 8 e 20 K.

mínimo local como conseqüência do cruzamentos das linhas de criticalidade magnética. Pelo esquema na figura 4.26, a amostra  $x = 0,15$  apresentará a outra fase abaixo de 6,6 K. Na realidade, este valor é hipotético e tem validade apenas como um fim qualitativo. Para comprovar esta hipótese, uma sugestão seria realizar medidas detalhadas de DN em vizinhanças bastante próximas de  $x = 0,15$  com uma varredura de temperatura de intervalo em torno de 0,5 K.

Infelizmente, não foi possível observar este mesmo fenômeno para  $x = 0,60$ . Uma razão provável para isso seria a grande proximidade das temperaturas de ordenamentos das duas fases, sendo necessário realizar várias medidas com intervalos curtos de temperaturas em torno da temperatura de ordem prevista pelos resultados mostrados na figura 4.4.

A curva de susceptibilidade para  $x = 0,60$ , mostrada na figura 4.27, mantém um comportamento de aspecto evolutivo intermediário em relação às curvas das amostras  $Fe_{0,65}Ni_{0,35}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,55}Ni_{0,45}Ta_2O_6$  em baixas temperaturas. Nesta figura, percebemos que o seu máximo tem uma evidência menor que para  $x = 0,65$ , mas ainda mais marcante que para  $x = 0,55$ , além de uma queda mais brusca em baixas temperaturas em comparação a  $x = 0,65$ .

Para  $x = 0,27$  e  $0,24$ , a figura 4.28 mostra as curvas da susceptibilidade que aparentam uma continuidade da evolução das curvas apresentadas na figura 4.16 assim como um elo de ligação para a curva da amostra  $Fe_{0,22}Ni_{0,78}Ta_2O_6$ , apresentada na figura 4.19. Estes comportamentos bizarros não foram compatíveis com os ajustes para temperaturas mais baixas, de forma que as convergências só foram alcançadas com ajustes acima de 13,5 K

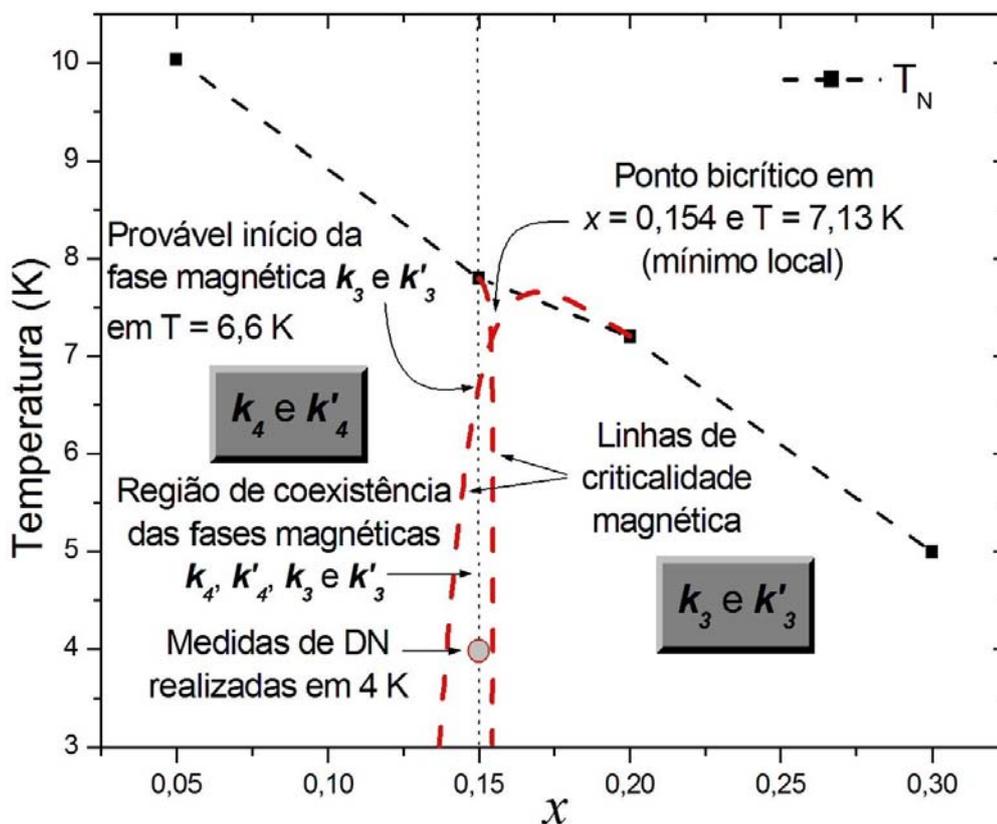


Figura 4.26: Representação esquemática da região de coexistência magnética para a amostra  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ .

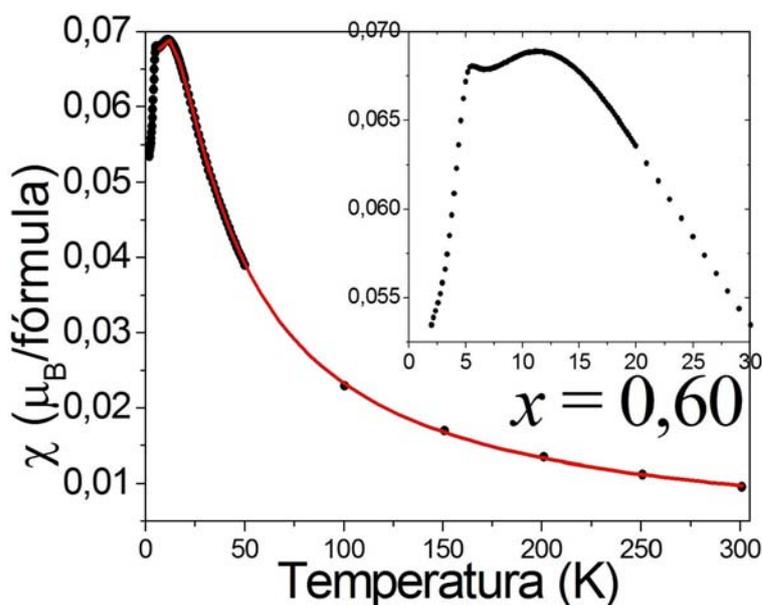


Figura 4.27: Susceptibilidade magnética da amostra  $Fe_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

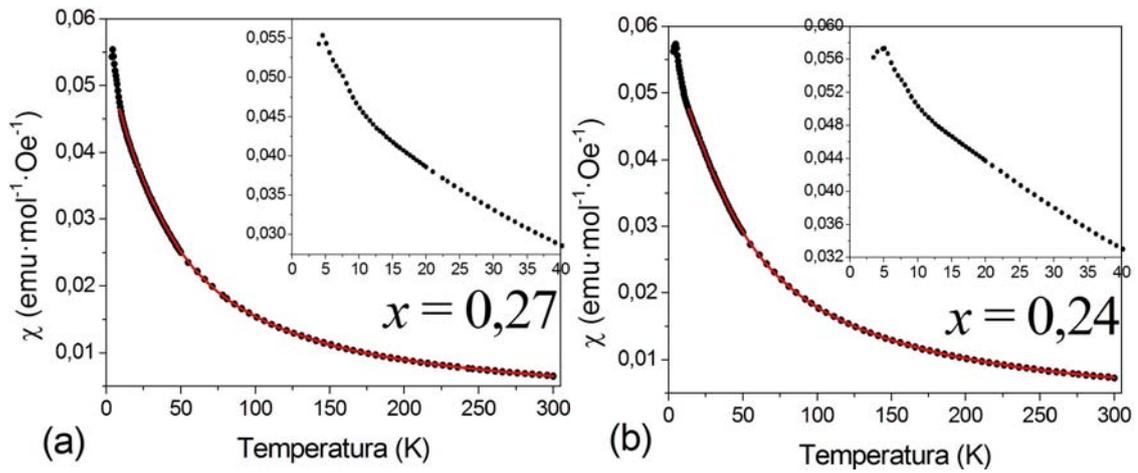


Figura 4.28: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $x = 0,27$  e (b)  $x = 0,24$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

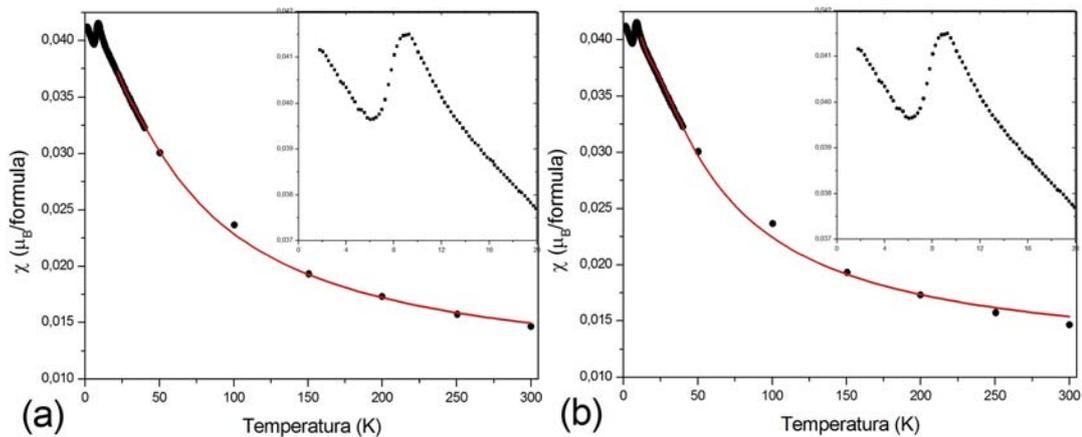


Figura 4.29: Susceptibilidade magnética da amostra  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ , com as linhas cheias representando os ajustes (a) aceitável e (b) discrepante.

para ambas as amostras.

Já para  $x = 0,15$ , a curva de susceptibilidade também apresenta um comportamento semelhante em relação a  $x = 0,05$  e  $x = 0,20$ . A volta do crescimento da susceptibilidade após o máximo e a dificuldade em realizar o ajuste até as temperaturas mais baixas, nos intrigou e nos levou a suspeitar da existência de duas curvas de susceptibilidade superpostas, uma vez que ela apresentou dois ordenamentos magnéticos em temperaturas diferentes (vide figura 4.25). Na figura 4.29a vemos que apesar da linha cheia não alcançar temperaturas mais baixas, ela passa pelos pontos experimentais de maneira mais precisa, tornando-se o ajuste como aceitável para a curva; e na figura 4.29b vemos que a tentativa de ajuste até às temperaturas mais baixas provoca uma forte discrepância entre o ajuste (linha cheia) e o experimental acima de 50 K. Portanto, foram estes critérios que nos levaram a crer que a linha cheia vista na figura 4.29a foi gerada por parâmetros de ajuste mais fidedignos à curva.

#### 4.2.1.6 Aspectos gerais da série $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$

A partir de todas as medidas realizadas para esta série, colhemos várias informações acerca de suas estruturas magnéticas. E a fim de poder apreciar melhor a evolução destes dados com a concentração de  $Fe/Ni$ , criou-se esta seção que pode ser analisada como “considerações finais” para a série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

Além das informações cristalográficas e dos vetores de propagação magnética obtidos através dos refinamentos de DN, pode-se obter também as intensidades dos momentos magnéticos mostrados nos difratogramas para cada amostra. Por conveniência, resolvemos mostrar na figura 4.30 a variação das intensidades dos momentos magnéticos determinados tanto das medidas de DN como das medidas de susceptibilidade magnética, dito momento magnético efetivo  $\mu_{eff}$ . Estes momentos magnéticos mostram um claro crescimento à medida de  $x$ , como era de esperar.

Focando a atenção agora para os momentos magnéticos obtidos via DN, vemos que a partir de  $x = 0,00$ , as intensidades tendem a cair até a concentração limite de sua configuração, ou seja, até  $x = 0,15$ . Nesta concentração, obtivemos intensidades de momentos magnéticos diferentes para as duas fases devido à circunstância de refiná-los com parâmetros distintos. Na fase que se inicia em  $x = 0,15$ , pode-se fazer uma observação curiosa: a partir de  $x = 0,15$ , a intensidade dos momentos magnéticos tem um crescimento em  $x = 0,20$ , após esta concentração inicia-se um decréscimo na intensidade até a concentração limite de sua configuração,  $x = 0,27$ . Aqui podemos identificar uma região de coexistência de fases magnéticas coexistentes. E mais, vemos também claramente nesta região a evolução da eminência e da extinção das estruturas. Parece que a largura dessa faixa de coexistência é de  $\Delta x \approx 0,03$  a  $0,04$ , considerando que os seus momentos magnéticos devem estar se anulando alternadamente nas extremidades opostas da faixa. O fato curioso é que embora somente em  $x = 0,24$  foi observado duas fases magnéticas coexistentes, a amostra  $x = 0,22$  parece prever a proximidade deste fenômeno ao reduzir sua intensidade, mesmo que nenhum pico da outra fase tenha ainda dado qualquer sinal de surgimento. Na fase magnética indexada por  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}'_2$ , ocorre o mesmo fenômeno: a partir de  $x = 0,24$ , a intensidade dos momentos magnéticos começa a crescer até  $x = 0,50$ , após esta concentração inicia-se um decréscimo na intensidade até a concentração limite de sua configuração,  $x = 0,60$ . Novamente, a amostra  $x = 0,55$  parece prever a iminência da próxima fase magnética ao reduzir sua intensidade, mesmo que nenhum pico da fase seguinte tenha sido iniciado. A partir de  $x = 0,60$  até  $x = 1,00$ , observamos um crescimento contínuo quase linear das intensidades dos momentos magnéticos.

Outra observação curiosa é o acompanhamento sutil dos momentos magnéticos efetivos  $\mu_{eff}$ , obtidos por susceptibilidade magnética, com os obtidos por DN para  $0,30 \leq x \leq 0,60$ , sobretudo no leve decréscimo após  $x = 0,50$ .

Apesar de já termos discutido detalhes das curvas de susceptibilidade desta série,

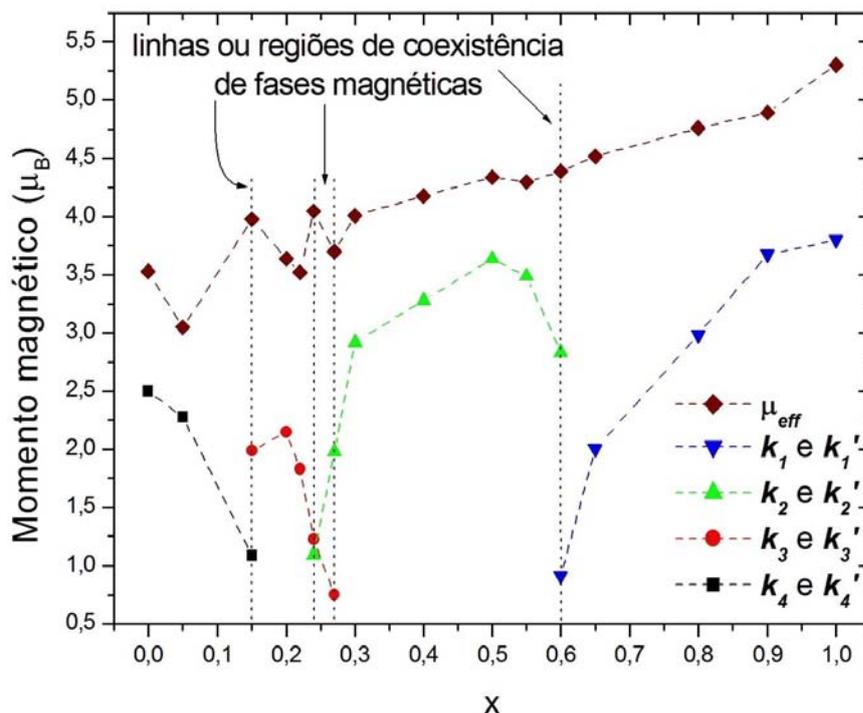


Figura 4.30: Intensidade dos momentos magnéticos obtidos a partir de DN e dos momentos magnéticos efetivos obtidos a partir das medidas de susceptibilidade magnética para a série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

é interessante salientarmos que para  $0,05 \leq x \leq 0,22$  as amostras possuem um forte crescimento da susceptibilidade após os seus respectivos máximos; enquanto que para  $0,30 \leq x \leq 0,65$ , as amostras caem bruscamente em baixas temperaturas. Por conveniência de ganho de tempo e de minimizar o percentual de erro estequiométrico, costumamos sintetizar grandes quantidades de  $FeTa_2O_6$  e de  $NiTa_2O_6$  de uma só vez cada uma, e, a partir destes, sintetizamos várias amostras com concentrações bem distribuídas. Portanto, se acaso houvesse um erro na síntese de  $FeTa_2O_6$  e/ou de  $NiTa_2O_6$ , estes comportamentos peculiares nas susceptibilidades magnéticas deveriam aparecer em todas as curvas, o que, de fato, não ocorre. Além disso, as medidas de DN não revelam nenhum pico magnético espúrio em nenhuma das amostras.

Os ajustes da susceptibilidade exigiram um refinamento das constantes de supertroca dos primeiros e segundos vizinhos ( $J_1$  e  $J_2 = \alpha J_1$ ), constante de anisotropia magnética  $D$  e os fatores de Landé perpendicular e paralelo ( $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ ). Os resultados encontrados são mostrados na tabela 4.7. Alguns parâmetros descritos nesta tabela foram plotados em relação a  $x$  na figura 4.31 para uma melhor visualização de suas variações. As linhas tracejadas indicam as concentrações que foram observadas coexistências de fases magnéticas, ou seja, em  $x = 0,15$ ;  $0,24$ ;  $0,27$  e  $0,60$ .

Aspectos interessantes são observados nestes parâmetros. Inicialmente, chamamos a atenção para a variação do parâmetro  $\alpha$ : ele aparenta buscar um mínimo local em torno das amostras que possuem coexistências de fases magnéticas. Entretanto, é preciso

Tabela 4.7: Parâmetros obtidos a partir os ajustes das curvas de  $\chi(T)$ 

$x$	$J_1/k_B$ (K)	$J_2/k_B$ (K)	$\alpha$	$D/k_B$ (K)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
0,00	-2,07	-2,39	1,15	73,79	2,23	2,98
0,05	-1,93	-1,63	0,84	63,35	1,93	2,73
0,15	-1,69	-1,15	0,68	54,12	0,66	3,37
0,20	-1,09	-0,84	0,76	37,14	0,034	3,07
0,22	-1,10	-0,38	0,35	28,57	0,36	2,92
0,24	-1,11	-0,41	0,37	29,99	0,84	3,27
0,27	-1,01	-0,32	0,31	26,25	0,22	2,97
0,30	-0,97	-0,39	0,40	30,03	0,46	3,15
0,40	-0,75	-0,17	0,23	29,79	0,77	3,11
0,50	-0,69	-0,14	0,20	22,60	0,84	3,05
0,55	-0,67	-0,07	0,10	15,81	0,70	2,96
0,60	-0,64	-0,02	0,04	14,64	0,78	2,92
0,65	-0,55	-0,03	0,05	14,15	0,26	3,00
0,80	-0,40	-0,03	0,09	13,49	1,41	2,75
0,90	-0,29	-0,07	0,26	12,73	1,45	2,68
1,00	-0,69	-0,28	0,40	7,32	3,79	1,26

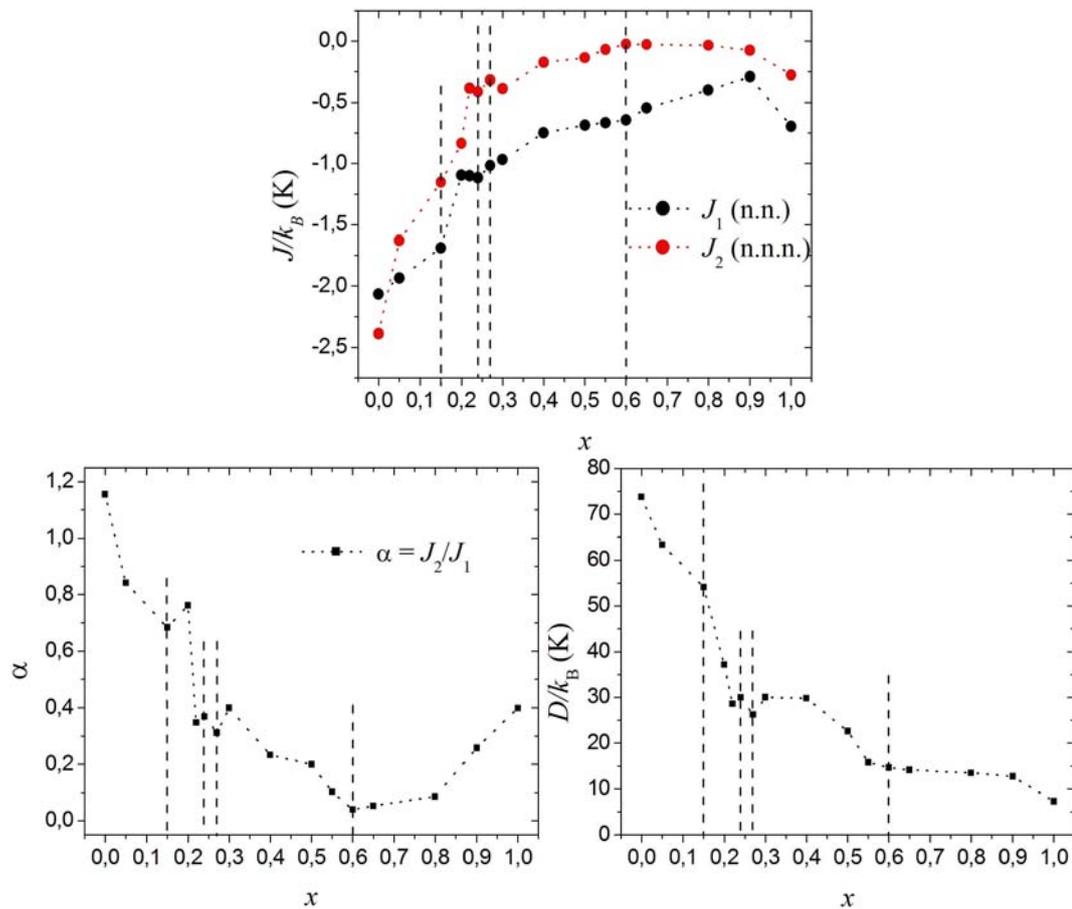


Figura 4.31: Variação dos parâmetros  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $\alpha$  e  $D$  para o sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . As linhas tracejadas indicam as concentrações que foram observadas coexistências de fases magnéticas.

investigar mais aprofundadamente este fato a fim de estabelecer uma possível relação entre estes fenômenos. O parâmetro de anisotropia  $D$ , normalizado pela constante de Boltzmann, decresce de 73,78 K para  $NiTa_2O_6$  até 7,17 K para  $FeTa_2O_6$ . Esse fato sugere que a medida que a concentração de  $Ni$  aumenta, os compostos tornam-se mais anisotrópicos. Para  $x \leq 0,22$ , a constante de anisotropia  $D$  sofre uma queda bastante acentuada à medida que  $x$  cresce. É seguida, percebe-se uma curta oscilação no intervalo  $0,22 < x < 0,30$  que é seguido por uma aparente estabilização até  $x = 0,40$ , quando volta a cair. Entre  $x = 0,55$  e  $x = 0,90$ , a constante de anisotropia  $D$  decresce bem suavemente, mas para  $x > 0,90$  ocorre novamente uma queda um pouco acentuada. Neste mesmo último intervalo, há uma curiosidade em relação aos fatores  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ : para  $x \leq 0,90$  observamos que sempre  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ , e é justamente no intervalo  $0,90 < x \leq 1,00$  que ocorre a inversão na relação, ou seja,  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . O comportamento dos parâmetros  $\alpha$  e  $D$  são parecidos até  $x \approx 0,80$ . Especula-se se crescimento de  $\alpha$  a partir de  $x = 0,80$  pode estar relacionado com a inversão na relação de  $g_{\parallel}$  com  $g_{\perp}$ .

Como dissemos na seção 4.2.1, as temperaturas de ordem magnética foram determinadas calculando  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ . Acompanhando somente a variação das curvas calculadas que estão exibidas na figura 4.32, nas amostras com  $x = 0,40; 0,50; 0,90$  e  $1,00$ , são observados picos intensos na transição. As curvas das amostras com  $0,00 \leq x \leq 0,20$  e  $0,55 \leq x \leq 0,80$  apresentam picos de transição muito diminutos em relação aos demais, e, particularmente, neste último intervalo, ao invés de um decréscimo na curva para  $T > T_N$ , há um aumento de intensidade formando um máximo bastante largo, sobretudo em torno da concentração de coexistência de fases magnéticas,  $x = 0,60$ . A anomalia do tipo  $\lambda$  é representada pela assimetria do pico nestas curvas, sendo bastante acentuada no intervalo referido, e um pouco menos intensa para as demais. Essas observações voltam a ilustrar a anomalia do tipo  $\lambda$  e as características de baixa dimensionalidade com correlações de curto alcance.

De fato, a razão  $T_N/T(\chi_{max})$  é freqüentemente utilizado para medir a extensão destas correlações de curto alcance para comparação de um material ao outro [1]. A tabela 4.8 mostra esta razão para os amostras da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . Nesta tabela, podemos ver que a  $T(\chi_{max})$  tem um mínimo em torno de  $x = 0,20$ , e sua variação não acompanha à variação da  $T_N$ . Outra observação interessante se refere no intervalo  $0,55 \leq x \leq 0,80$ : a razão  $T_N/T(\chi_{max})$  alcança valores mais baixos de toda a tabela, indicando fortes correlações de curto alcance nessa região. No parágrafo anterior, comentamos que neste mesmo intervalo há uma forte assimetria na curva  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  em relação ao pico de transição, sugerindo, novamente, fortes correlações nessa região.

#### 4.2.2 A série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$

Basicamente, a estrutura desta subseção é a mesma que foi apresentada para a série

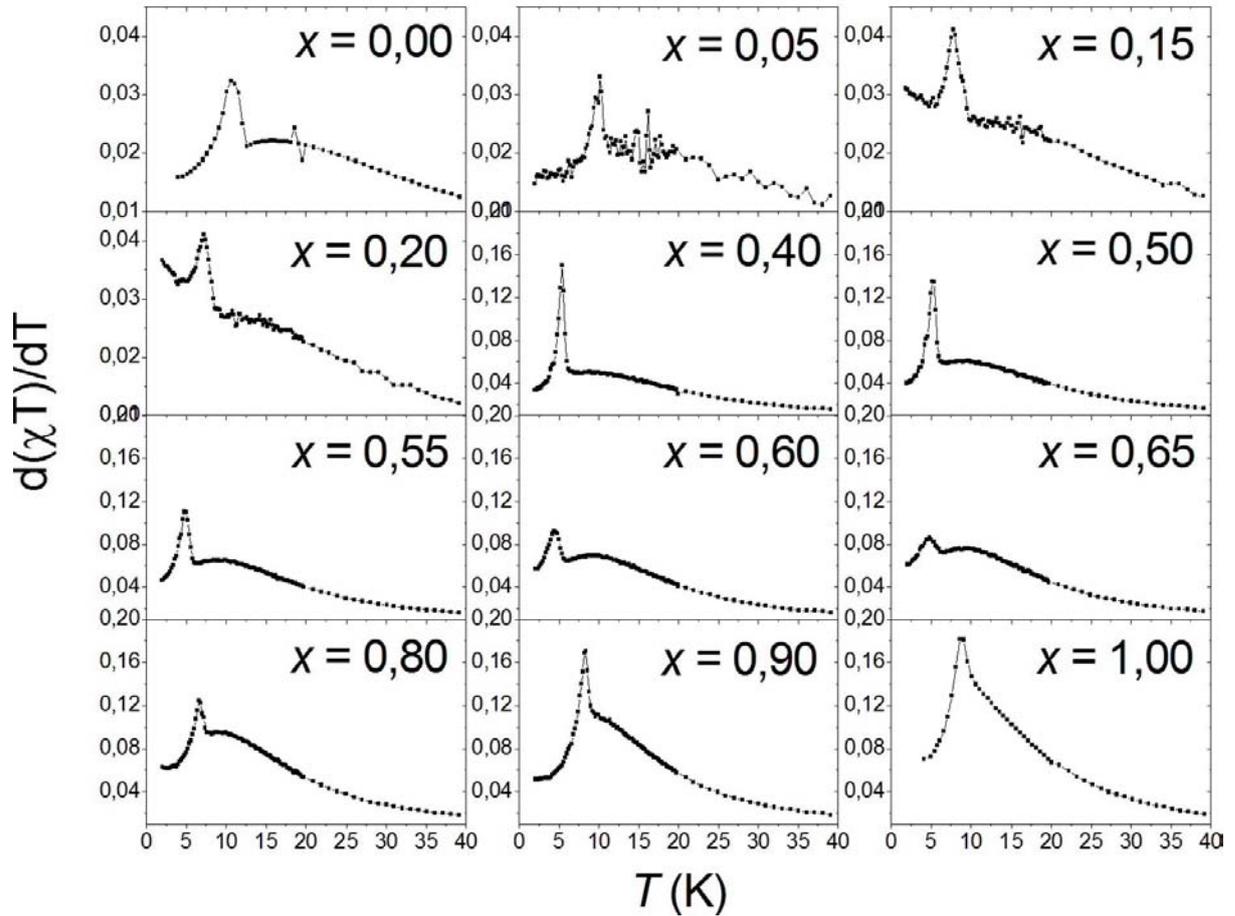


Figura 4.32: Curvas  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  para algumas amostras do sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

Tabela 4.8: Temperaturas de Néel, temperaturas dos máximos das susceptibilidades e o cálculo da razão  $T_N/T(\chi_{max})$  para a série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$x$	$T_N$	$T(\chi_{max})$	$T_N/T(\chi_{max})$
0,00	10,61	21,00	0,51
0,05	10,03	17,94	0,56
0,15	7,8	9,28	0,84
0,20	7,20	7,78	0,92
0,30	5,00	8,80	0,57
0,40	5,41	8,80	0,61
0,50	5,20	9,79	0,53
0,55	4,79	10,39	0,46
0,60	4,39	11,20	0,39
0,65	4,81	12,20	0,39
0,80	6,59	13,59	0,48
0,90	8,38	14,60	0,57
1,00	9,10	14,59	0,62

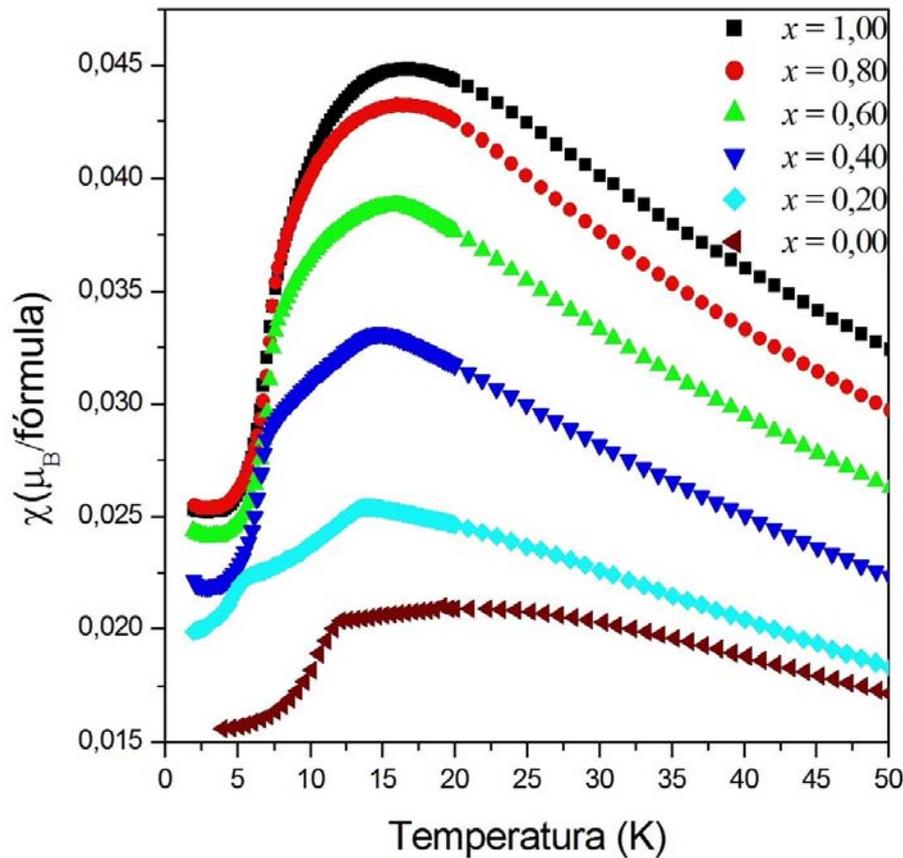


Figura 4.33: Susceptibilidade magnética para algumas amostras de  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . Devido a isso, a discussão sobre os resultados é um pouco mais breve. Procurando ser mais objetivo, concentramos a discussão nos resultados obtidos, evitando argumentos repetidos na subseção anterior a fim de não entediar o leitor.

Nesta série, 15 amostras foram sintetizadas e o procedimento e o fluxograma de medidas foi padrão. Como era esperado, a intensidade do máximo da susceptibilidade,  $\chi(T_{max})$ , aumenta com a concentração de  $Co$ . Embora a susceptibilidade (figura 4.33) não apresente comportamentos bizarros, como no sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  (figura 4.3), podemos notar uma evolução em função de  $x$  do comportamento da susceptibilidade com a temperatura. Para  $x = 0,20$ , observa-se um ombro por volta dos 5 K, que torna-se mais sutil em  $x = 0,40$  e vai desvanecendo para  $x$  crescente. Concomitantemente, o máximo das curvas vai se alargando à medida que  $x$  aumenta. Para  $x = 1,00$  ( $CoTa_2O_6$ ), a curva é bastante semelhante àquela obtida por Takano e Takada [41], e Kremer e Greedan [2].

No diagrama de fases  $T_N \times x$ , exibido na figura 4.34, é evidente a forte queda da  $T_N$  em  $x = 0,20$ . Isto é um indício de um provável ponto de bicriticalidade magnética confirmado mais adiante. Acima de  $x = 0,50$ , o que vemos é um diagrama de fases com temperaturas de ordem em torno de 7 K, sem grandes variações.

Todas as curvas de susceptibilidade decrescem conforme a Lei de Curie-Weiss [16]

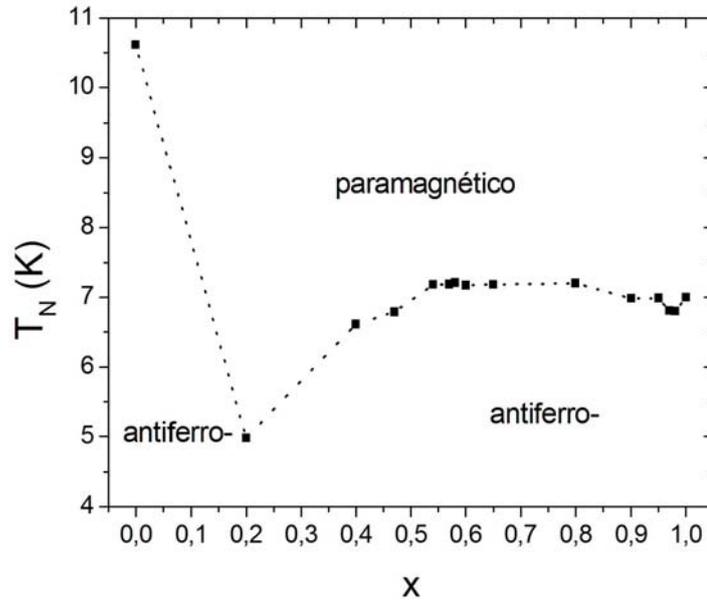


Figura 4.34: Diagrama de fase  $T_N \times x$  para o sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

para temperaturas acima de 50 K, indicando que o sistema é paramagnético em alta temperatura. Para  $T > 15$  K, além do comportamento paramagnético, as amostras apresentam evidências de um comportamento bidimensional com correlações de curto alcance. Abaixo desta região, começam a surgir as interações de longo alcance, até o limite em que as amostras ordenam-se magneticamente, nas respectivas  $T_N$ . O principal indicativo de que a temperatura em torno de 15 K é a de transição entre curto e longo alcance, são os máximos bastante arredondados, típicos de sistemas de baixas dimensionalidades.

O caráter paramagnético é, mais uma vez, confirmado pela linearidade das curvas de  $1/\chi$  e de  $M(H)$ , como mostram as figuras 4.35 para  $Co_{0,90}Ni_{0,10}Ta_2O_6$  e 4.36 para  $Co_{0,60}Ni_{0,40}Ta_2O_6$ .

Através das curvas das susceptibilidades magnéticas, extraímos as constantes  $\theta_W$ ,  $C$ ,  $\mu_{eff}$  e  $g$ , e seus valores estão apresentados na tabela 4.9.

As medidas de DN para o sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  seguiram as mesmas seqüências, temperaturas e número de aquisições de dados que do  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , assim como os procedimentos de refinamento, já detalhados na subseção 4.2.1.

As figuras 4.37a e 4.37b mostram os difratogramas a 1,8 e 18 K, respectivamente, para  $x = 0,80$ , como exemplo. Nelas, pode-se observar claramente a presença de picos magnéticos a 1,8 K, que desaparecem por completo a 18 K (região paramagnética), permanecendo somente os picos cristalográficos.

Subtraindo os picos cristalográficos de cada amostra nos difratogramas obtidos a 1,8 K de cada amostra, obtemos apenas os picos das reflexões magnéticas, como mostra a figura 4.38. Nela, podemos observar que há vários difratogramas diferentes. Em particular, e com boa atenção, podemos perceber uma variação nas intensidades relativas dos picos entre  $13,3^0$  e  $25,5^0$  quando observados nas amostras  $x = 0,00$  e  $x = 0,40$ , de modo

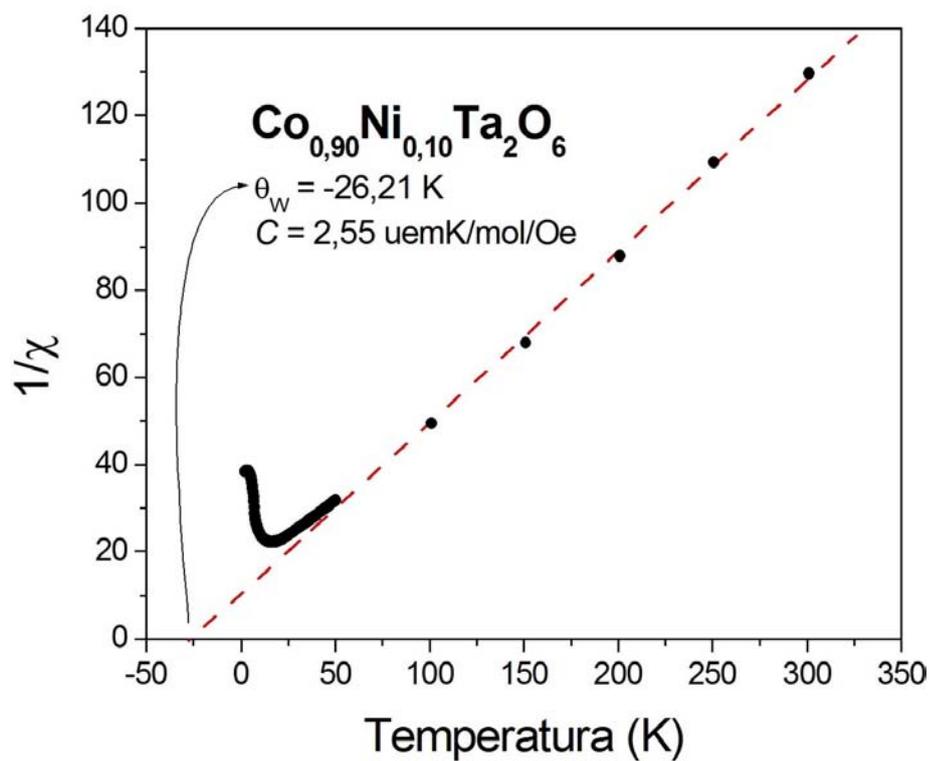


Figura 4.35: Lei de Curie-Weiss aplicada aos pontos de susceptibilidade magnética

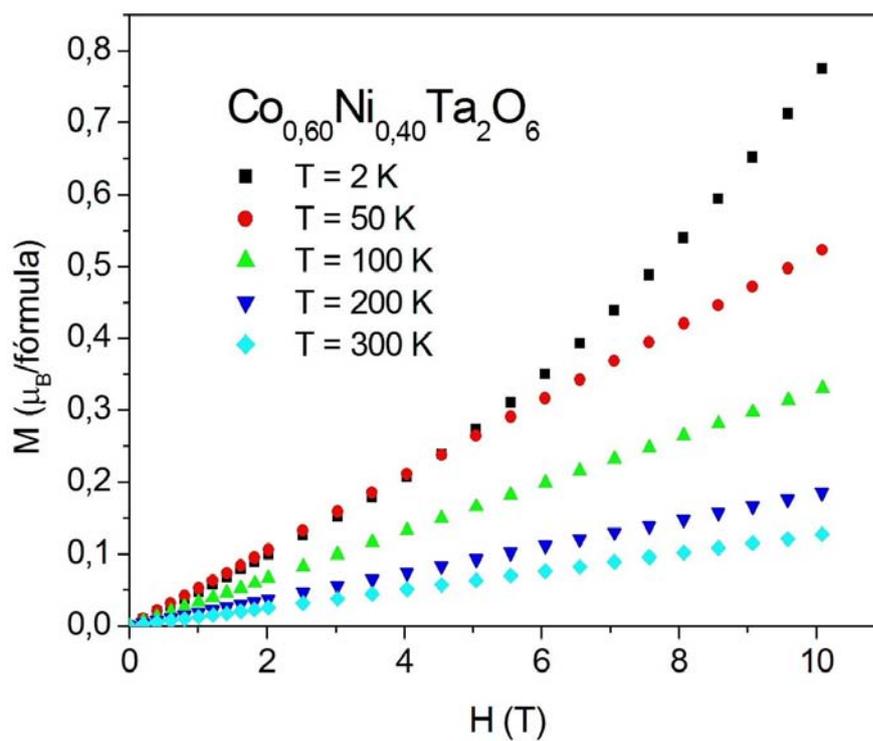


Figura 4.36: Curvas de medidas de magnetização para a amostra  $\text{Co}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

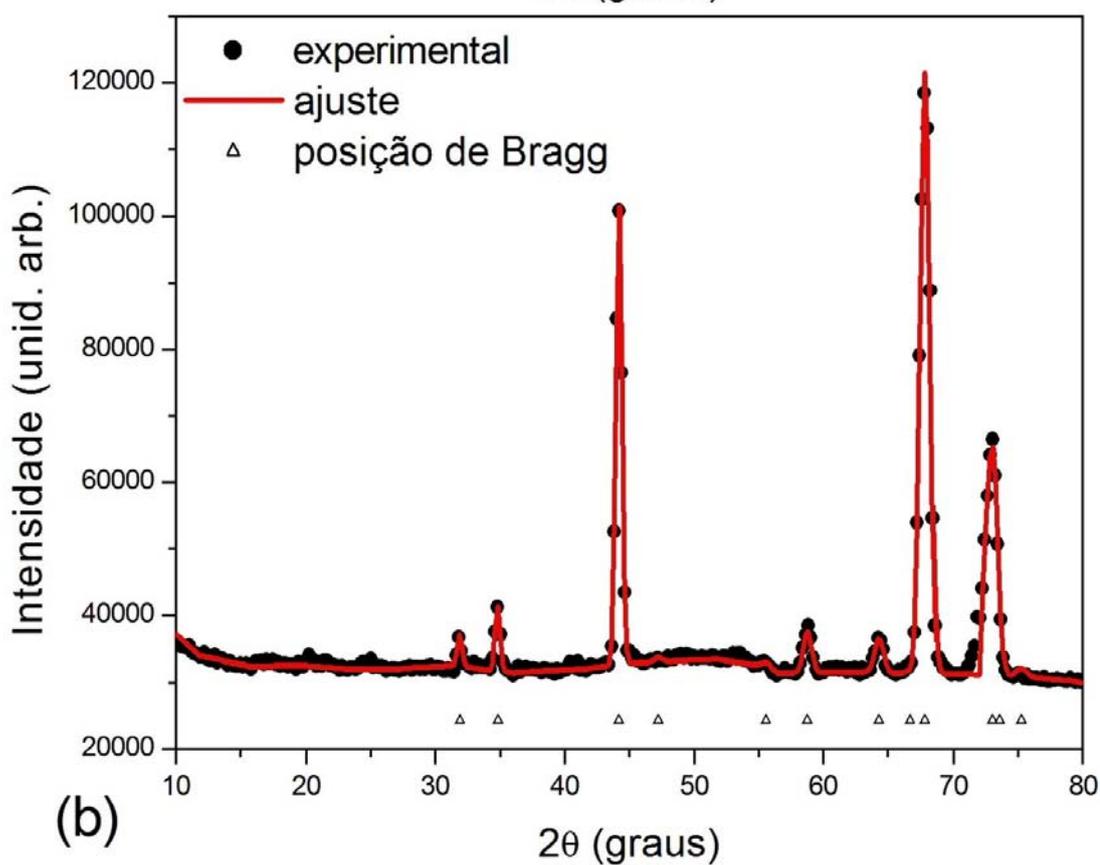
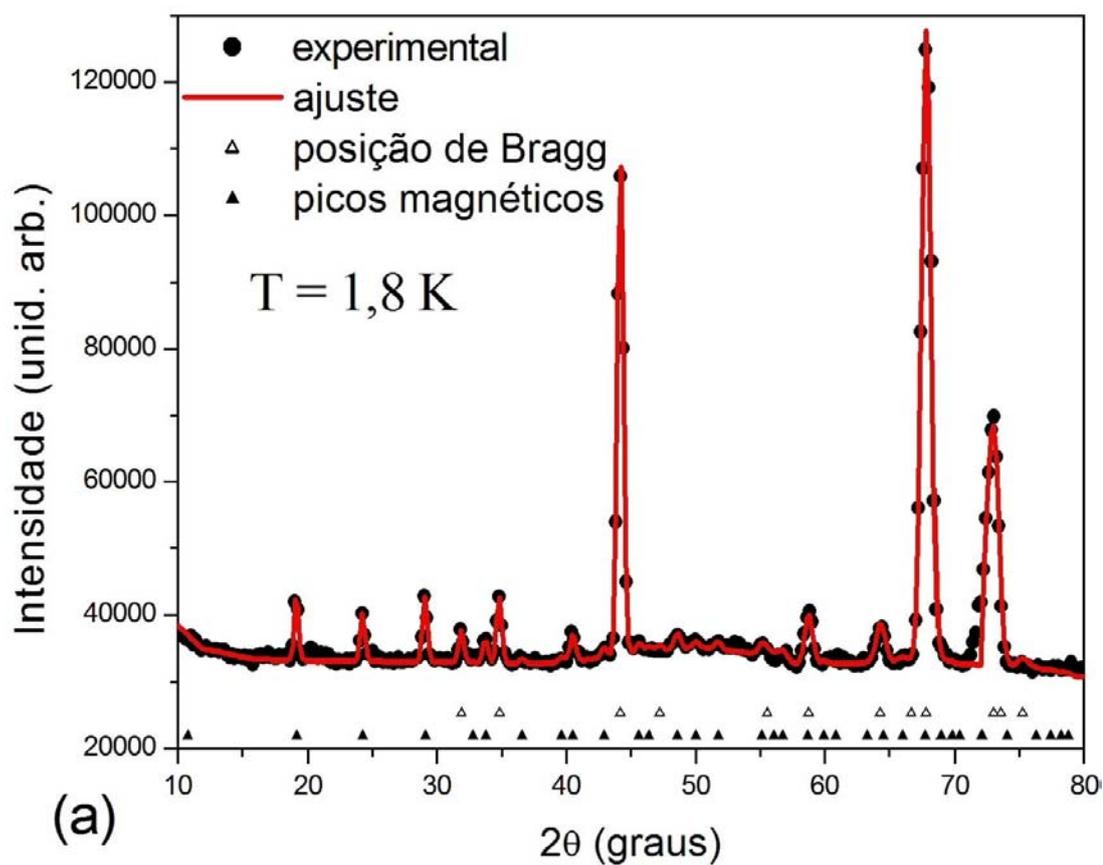


Figura 4.37: Refinamento do difratograma de nêutrons para  $x = 0,80$  a (a) 1,8 K e (b) 18 K.

Tabela 4.9: Valores obtidos a partir da Lei de Curie-Weiss para a série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$x$	$\theta_W$ (K)	$C$ (uemK/mol/Oe)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$g$
0,00	-37,74	1,56	3,53	2,49
0,20	-23,77	1,44	3,38	2,22
0,40	-23,12	1,72	3,71	2,28
0,47	-23,36	1,85	3,84	2,31
0,54	-24,07	1,11	2,98	1,75
0,57	-26,38	2,04	4,04	2,36
0,58	-25,32	2,05	4,05	2,36
0,60	-24,80	2,07	4,07	2,35
0,65	-24,60	2,15	4,15	2,36
0,80	-22,06	2,29	4,28	2,33
0,90	-26,21	2,55	4,51	2,39
0,95	-26,21	2,61	4,57	2,39
0,97	-29,15	2,69	4,64	2,41
0,98	-28,78	2,69	4,64	2,41
1,00	-29,59	2,72	4,67	2,41

que em  $x = 0,20$ , foi identificada uma coexistência destas fases, confirmando o indício apresentado pela baixa temperatura de ordem na figura 4.34. Além de  $x = 0,20$ , foi identificada novamente uma região de coexistência de fases magnéticas cuja largura é de no mínimo  $\Delta x = 0,01$  localizado entre  $x = 0,57$  e  $x = 0,58$ . E outra na concentração  $x = 0,98$ , indicando uma fragilidade magnética do  $CoTa_2O_6$  pela substituição de apenas 2% de  $Co^{2+}$  por  $Ni^{2+}$ .

Além disso, uma varredura de temperatura de 1,8 a 6,2 K também foi realizada para algumas amostras com o escopo de observar a evolução dos picos magnéticos. A figura 4.39a apresenta o surgimento dos picos magnéticos para  $x = 0,40$ , que ocorre em torno de 5,8 K. Uma análise mais criteriosa para o pico em  $2\theta \approx 25,5^\circ$ , ilustrada na figura 4.39b, ratifica a ordem magnética por volta de 5,8 K. A figura 4.39c mostra a variação da intensidade dos momentos magnéticos e a linha tracejada é um guia dos olhos que ilustra o comportamento destas variações repetindo as barras de incerteza, indicando, assim, que eles se anulam em torno de 7 K, um pouco acima de sua  $T_N$ , conforme a figura 4.34. Esta relativa discrepância deve ao baixo número de aquisições por passo de temperatura da medida. Isto faz com que os picos magnéticos próximos à temperatura de transição sejam confundidos com a linha de base (*background*), acarretando numa imprecisão na determinação da sua temperatura de ordem através deste critério.

#### 4.2.2.1 Configuração magnética da amostra $x = 1,00$ ( $CoTa_2O_6$ )

Foi identificado que o  $CoTa_2O_6$  possui uma fase magnética do tipo  $(4a, 4b, 4c)$ , como já havia observado por Kinast et al. [10]. Isso é um indicativo de que os vetores de propagação são do tipo  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . De fato, são necessários dois vetores de propagação

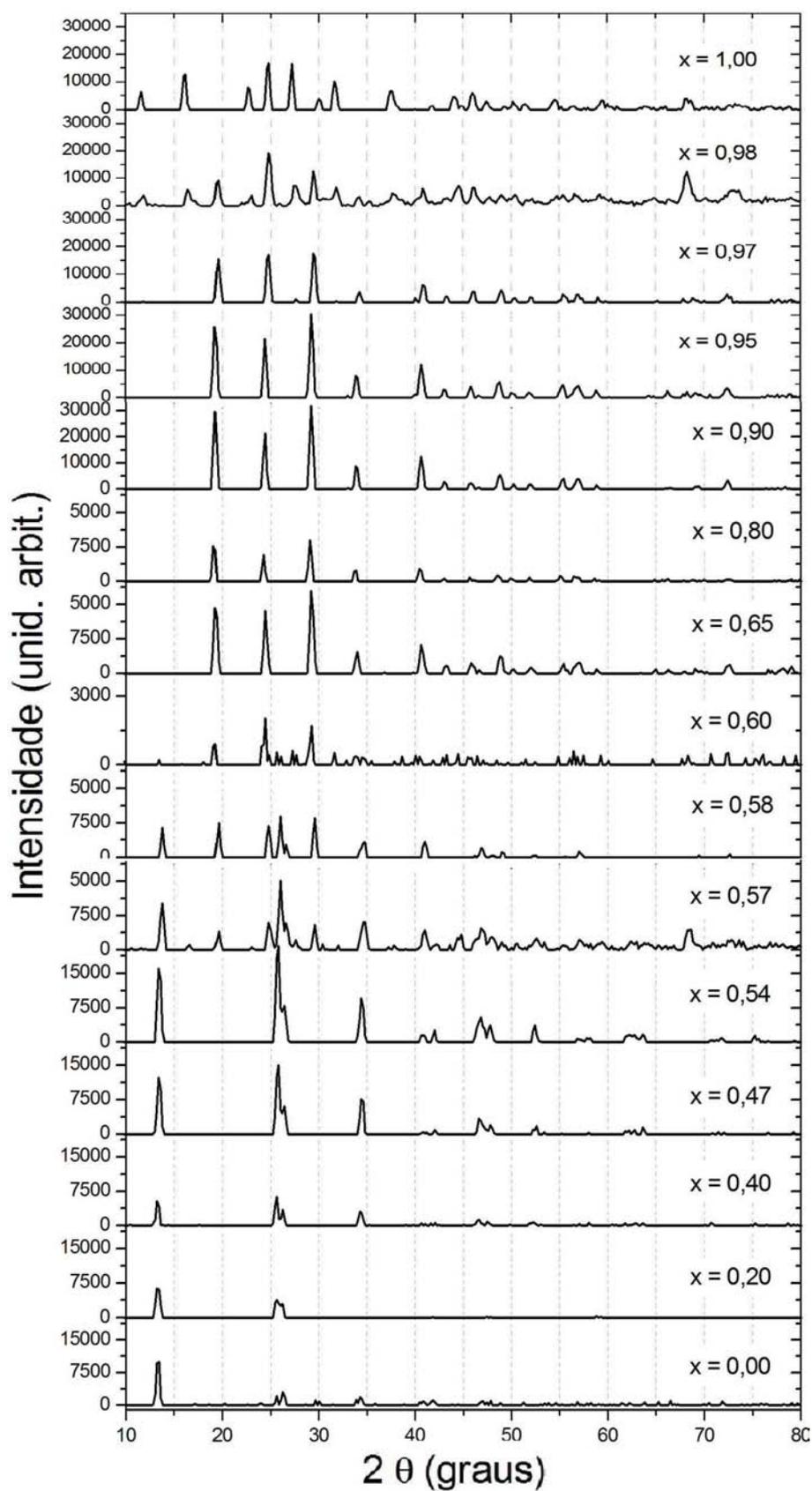


Figura 4.38: Contribuições magnéticas do difratograma de nêutrons das fases magnéticas da série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

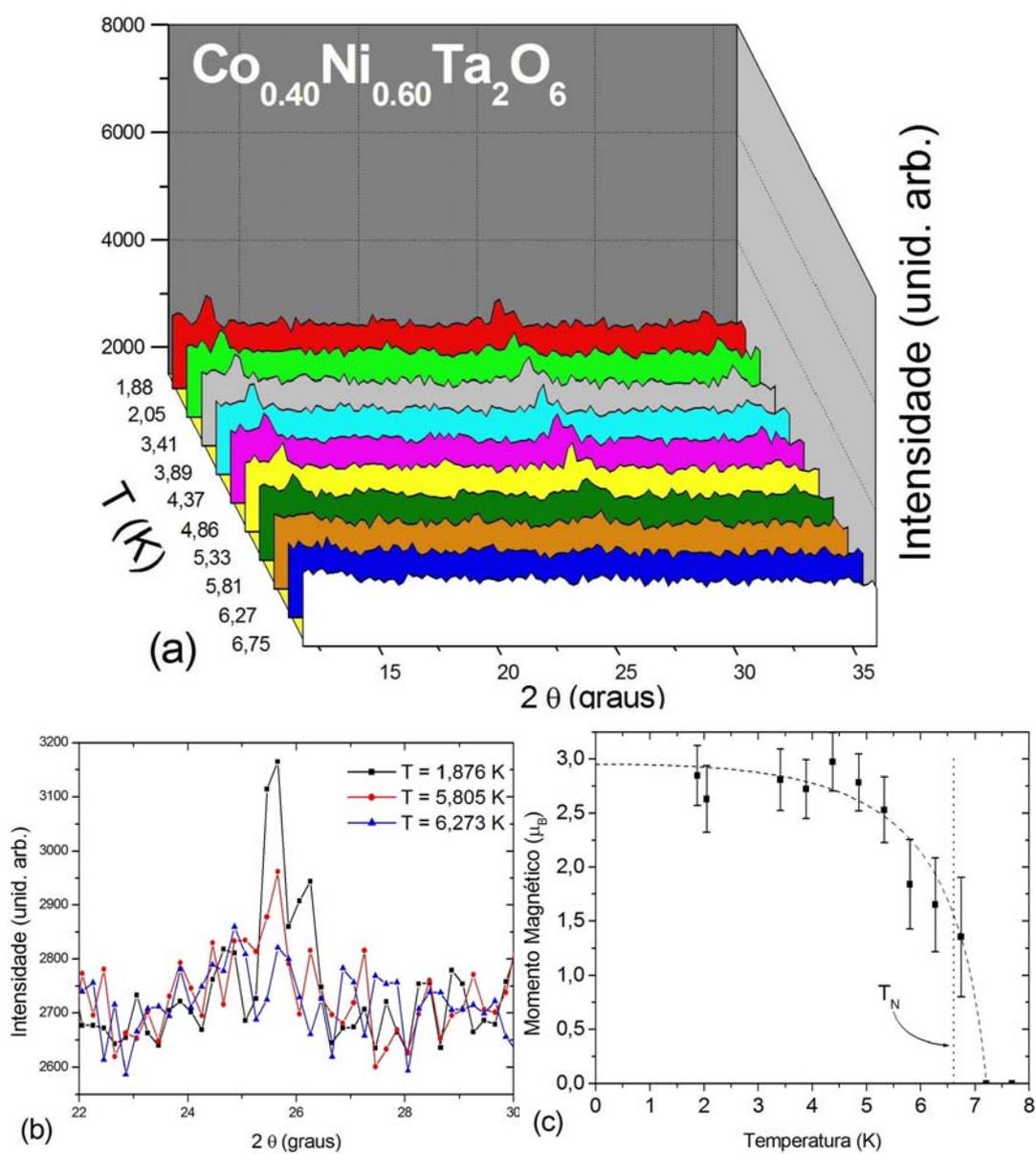


Figura 4.39: Rampa dos difratogramas de nêutrons de para  $\text{Co}_{0,40}\text{Ni}_{0,60}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

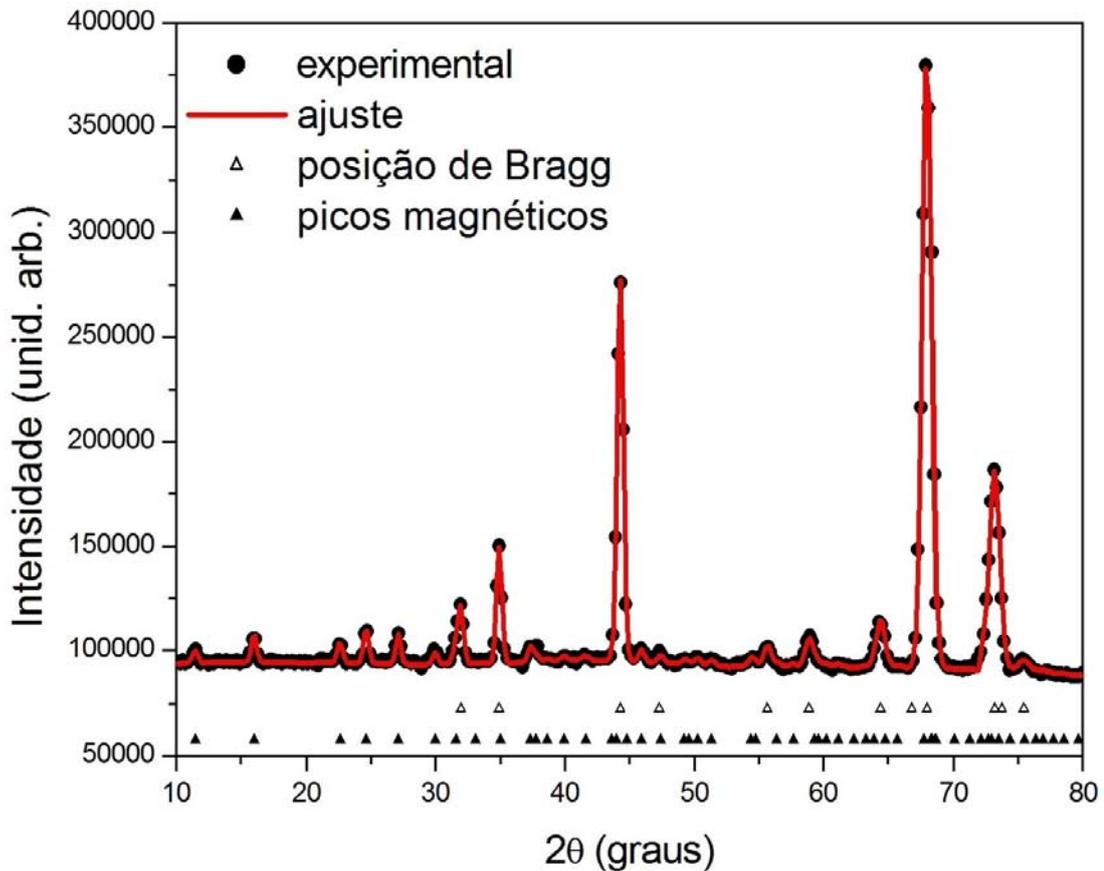


Figura 4.40: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $CoTa_2O_6$  a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação  $\vec{k}_1 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  e  $\vec{k}_1' = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

para que os momentos magnéticos respeitem as direções dos eixos fáceis. Assim, os difratogramas foram ajustados com  $\vec{k}_1 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  para os sítios magnéticos nos vértices e  $\vec{k}_1' = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  para os do centro das células cristalográficas. O gráfico do refinamento é mostrado na figura 4.40.

A configuração magnética pode ser observada como uma seqüência de momentos magnéticos do tipo "++--++--" em todas as direções, tal como ilustra a figura 4.41. Além disso, os momentos magnéticos dos planos adjacentes aparecem girados de  $90^\circ$ .

É interessante notar que essa configuração magnética é diferente daquela proposta por Reimers et al. [3], que envolvia uma solução com os momentos magnéticos fora do plano  $ab$ . Os argumentos a favor da fase magnética proposta aqui são:

- A curva  $M(H)$  em 1,5 K, cuja forma obtida é, tal como para todas as demais amostras, típica de compostos altamente anisotrópicos.
- O valor da anisotropia  $D$  obtido através dos ajustes das curvas de susceptibilidade é de aproximadamente 18 K, que é mais alto do que o valor da anisotropia do  $FeTa_2O_6$  ( $\approx 7 K$ ), e, portanto, favorece a direção dos momentos magnéticos no plano  $ab$ .

A curva de susceptibilidade magnética possui bastante semelhante àquela obtida por

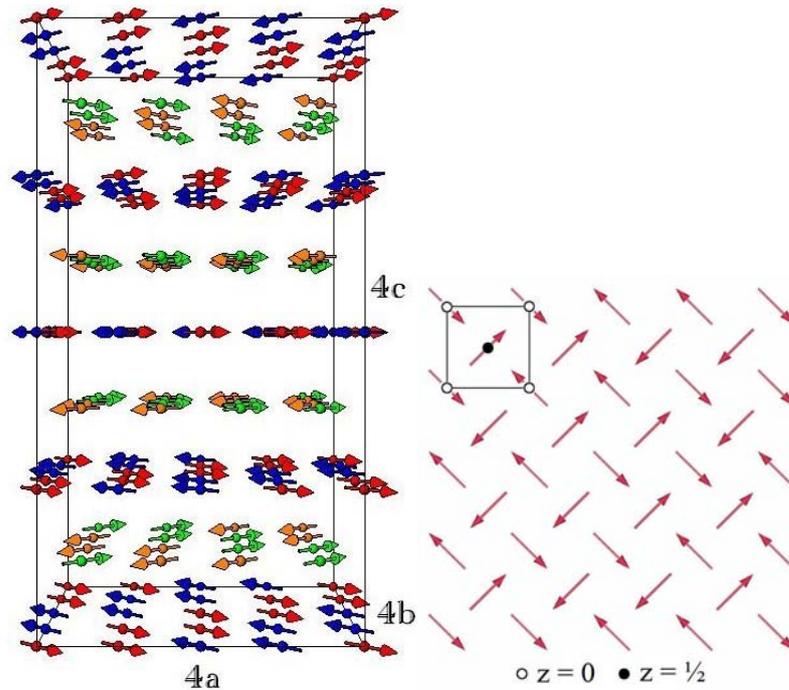


Figura 4.41: Estrutura magnética da amostra  $CoTa_2O_6$  indexada com os vetores de propagação  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_1'$ .

Takano e Takada [41]. A figura 4.42 mostra a curva de susceptibilidade obtida, com detalhe em baixa temperatura, além do ajuste realizado cujos parâmetros são discutidos adiante.

#### 4.2.2.2 Configuração magnética das amostras $x = 0,97$ ; $x = 0,95$ ; $x = 0,90$ ; $x = 0,80$ ; $x = 0,65$ e $x = 0,60$

As reflexões magnéticas destas 6 amostras são semelhantes às reflexões observadas no difratograma de nêutrons para as amostras citadas na seção 4.2.1.2, ou seja, elas foram indexadas com uma célula magnética do tipo  $(4a, 4b, c)$  cujos vetores utilizados foram  $\vec{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  e  $\vec{k}_2' = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ , aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices e centros das células unitárias cristalográficas. As figuras 4.37a e 4.37b mostram os difratogramas a 1,8 e 18 K, respectivamente, para  $x = 0,80$ , como exemplo. A configuração magnética destas amostras é idêntica à das amostras  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  da seção 4.2.1.2, que são ilustradas na figura 4.15.

Embora a estrutura magnética destas amostras seja a mesma da seção supracitada, as curvas das susceptibilidades magnéticas são bem diferentes entre elas, como podemos ver na figura 4.43. Na verdade, elas são bastante semelhantes com a curva  $\chi(T)$  do  $CoTa_2O_6$ . Notamos que as amostras  $x = 0,65$  e  $0,60$  apresentam um máximo sensivelmente mais delgado que os demais.

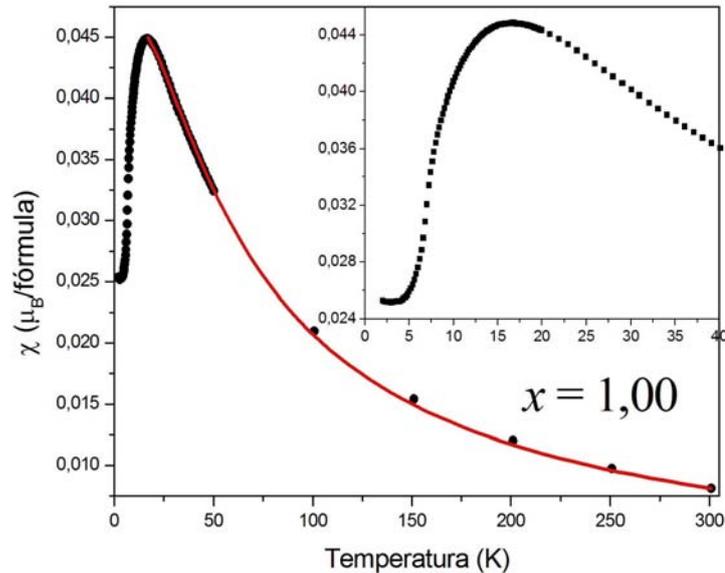


Figura 4.42: Susceptibilidade magnética da amostra  $CoTa_2O_6$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

#### 4.2.2.3 Configuração magnética das amostras $x = 0,54$ ; $x = 0,47$ e $x = 0,40$

Para este grupo de amostras, as reflexões magnéticas são bastante semelhantes em relação às daquelas do  $NiTa_2O_6$ , apresentadas na subseção 4.2.1.4. Na realidade, elas são indexadas com a mesma célula magnética ( $4a$ ,  $4b$ ,  $2c$ ). Porém, podemos perceber no difratograma de  $Co_{0,54}Ni_{0,46}Ta_2O_6$ , apresentada na figura 4.44, que as reflexões nas posições  $(13, 3^0, 25, 5^0$  e  $26, 2^0)$  têm suas intensidades relativas modificadas quando comparadas com as do  $NiTa_2O_6$  ou do  $Fe_{0,05}Ni_{0,95}Ta_2O_6$  ilustrada na figura 4.7a. Esta sutil diferença implica na mudança dos sinais dos vetores de propagação, ou seja, estas reflexões são descritas pelos vetores  $\vec{k}_3 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  e  $\vec{k}'_3 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices e nos centros das células unitárias cristalográficas.

A figura 4.45 nos mostra a configuração espacial dos momentos magnéticos. Esta configuração magnética difere em relação às duas anteriores apenas na direção  $c$ , mantendo uma ordem do tipo “+ - + -” ao longo dessa direção.

As curvas de susceptibilidade são mostradas na figura 4.46, e apresentam comportamentos bem padronizados. Contudo, é possível notar uma ligeira modificação entre as amostras  $x = 0,47$  e  $0,40$ , figuras 4.46c e 4.46d respectivamente, como se tendessem a buscar um “ombro”.

#### 4.2.2.4 Configuração magnética da amostra $x = 0,00$ ( $NiTa_2O_6$ )

Os resultados obtidos para esta amostra já foram discutidos na subseção 4.2.1.4. Mas, podemos estabelecer uma comparação desta amostra com o grupo anterior. Como foi dito antes, a mudança no difratograma se restringe unicamente nas intensidades relativas

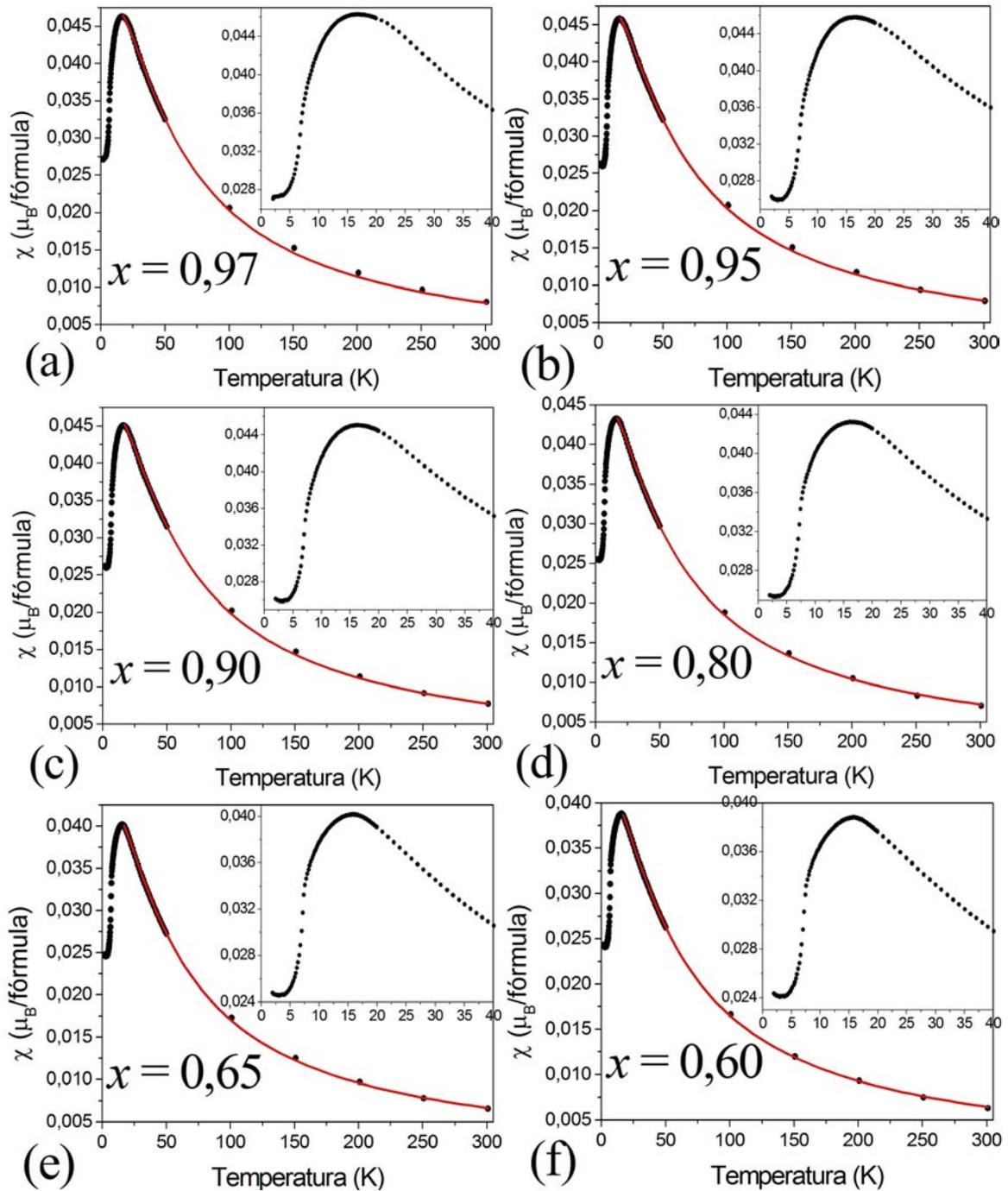


Figura 4.43: Susceptibilidade magnética das amostras da série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ : (a)  $x = 0,97$ ; (b)  $x = 0,95$ ; (c)  $x = 0,90$ ; (d)  $x = 0,80$ ; (e)  $x = 0,65$  e (f)  $x = 0,60$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

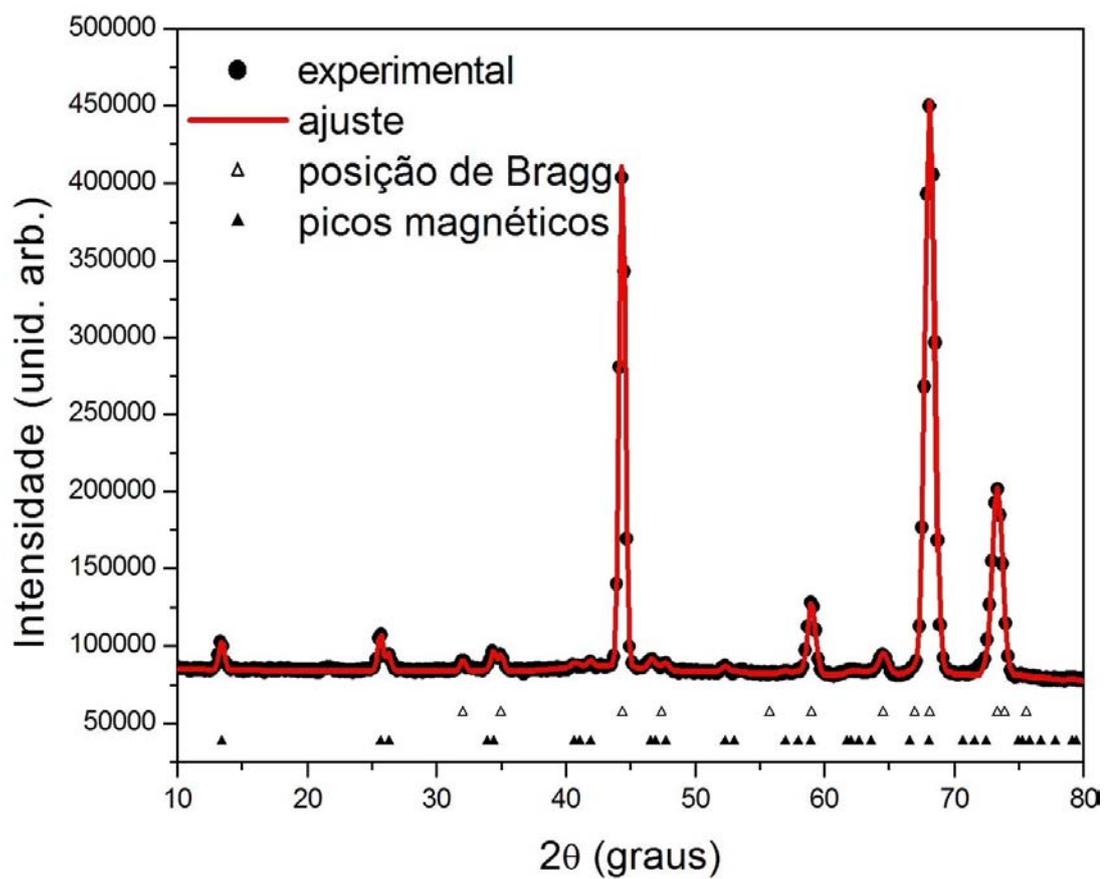


Figura 4.44: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $Co_{0,54}Ni_{0,46}Ta_2O_6$  a 1,8 K, indexado com os vetores de propagação  $\vec{k}_3 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  e  $\vec{k}'_3 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ .

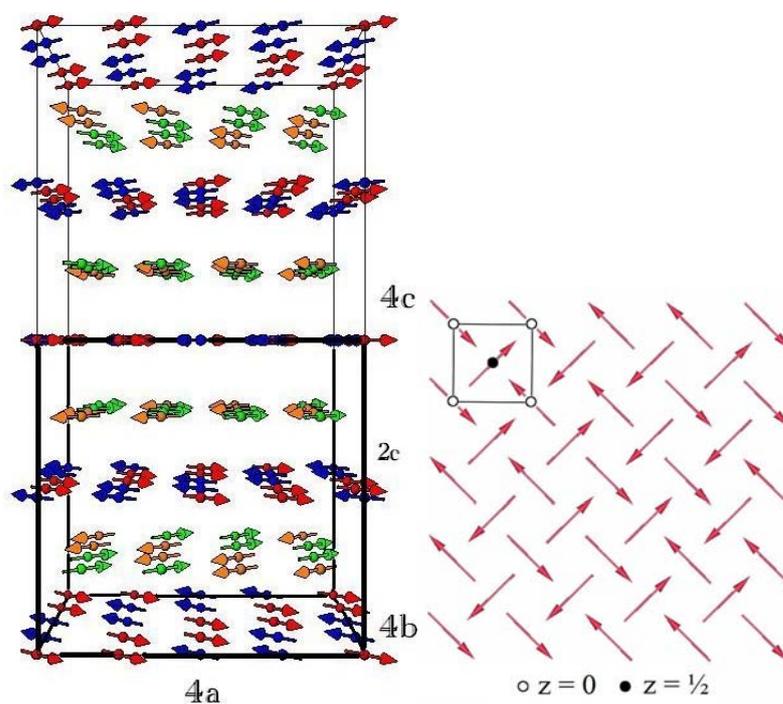


Figura 4.45: Configuração magnética dos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}'_3$ .

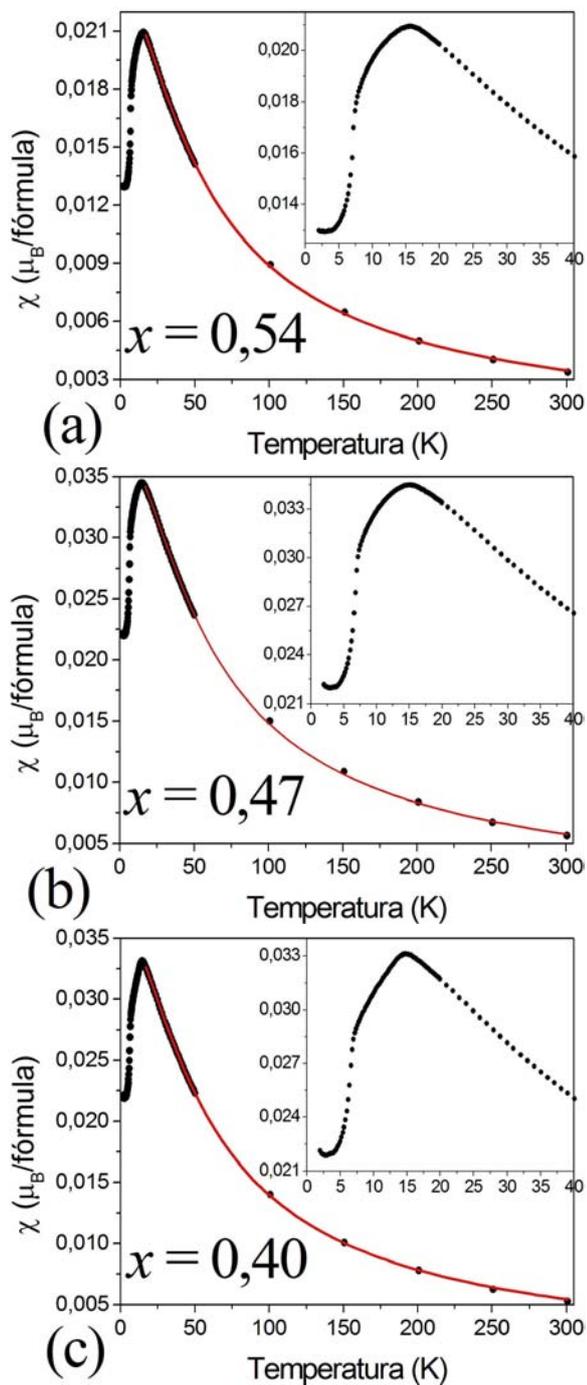


Figura 4.46: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $x = 0,54$ ; (b)  $x = 0,47$  e (c)  $x = 0,40$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

Tabela 4.10: Cadeias ferromagnéticas (FM) ou antiferromagnéticas (AFM) das estruturas magnéticas indexadas pelos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ , e  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$  nas direções [110] e  $[\bar{1}10]$  nos planos  $z = 0$  (spins orientados na direção  $[\bar{1}10]$ ) e  $z = \frac{1}{2}$  (spins orientados na direção [110]).

	$z = 0$		$z = \frac{1}{2}$	
	[110]	$[\bar{1}10]$	[110]	$[\bar{1}10]$
$\vec{k}_3$ e $\vec{k}_3'$	FM	AFM	AFM	FM
$\vec{k}_4$ e $\vec{k}_4'$	AFM	FM	FM	AFM

dos 3 primeiros picos, sendo preciso uma mudança dos sinais nos vetores de propagação. Portanto, o difratograma do  $NiTa_2O_6$  foi refinado com os vetores de propagação  $\vec{k}_4 = (-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  e  $\vec{k}_4' = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices e nos centros das células unitárias cristalográficas.

Analogamente ao que foi discutido na subseção 4.2.1.3, a mudança dos sinais neste caso também foi o reflexo da variação de configuração das cadeias ferromagnéticas e antiferromagnéticas nos planos  $z = 0$  e  $z = \frac{1}{2}$  para determinadas direções. A tabela 4.10 sistematiza os arranjos ferromagnéticos e antiferromagnéticos observados nas figuras 4.21 e 4.45.

#### 4.2.2.5 Configuração magnética das amostras $x = 0,98$ ; $x = 0,58$ ; $x = 0,57$ e $x = 0,20$

Na série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , foram as amostras com  $x = 0,98$ ; 0,58; 0,57 e 0,20 que apresentaram os resultados mais interessantes de difração de nêutrons. Elas apresentaram coexistência de fases magnéticas vizinhas, como vimos na figura 4.38 (seção 4.2.2). Os difratogramas para cada uma delas, medidos a  $T = 1,8$  K, estão exibidos nas figuras 4.47 e 4.48. Novamente, foi preciso refinar o difratograma desvinculando os parâmetros de refinamento das duas fases magnéticas.

Os difratogramas revelaram que todas as amostras têm um ótimo grau de cristalização. O diagrama  $T_N \times x$  (figura 4.34) mostra claramente que a amostra com  $x = 0,20$  possui um mínimo bem acentuado em relação às demais, apesar de não explorarmos suficientemente as suas vizinhanças mais próximas. Para  $x = 0,57$  e 0,58, o mínimo local é inexistente, enquanto que para  $x = 0,98$  há uma sutil queda.

A amostra  $Co_{0,98}Ni_{0,02}Ta_2O_6$  possui uma bicriticalidade onde os vetores de propagação das duas fases magnéticas se diferenciam pela componente  $z$  que passa de  $1/4$  (vetores  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_1'$ ) para 0 (vetores  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ ). Parece que a substituição de apenas 2% de  $Ni^{2+}$  nos sítios do  $Co^{2+}$  favorece um arranjo ferromagnético na direção  $c$  da célula cristalográfica. O intrigante é que esta configuração mesmo sendo atribuída a uma pequena quantidade inserida de  $NiTa_2O_6$ , não persiste ao longo da substituição com menor valor de  $x$ . Em  $x = 0,58$  e 0,57 ocorre novamente uma bicriticalidade, e desta vez foi possível observar a

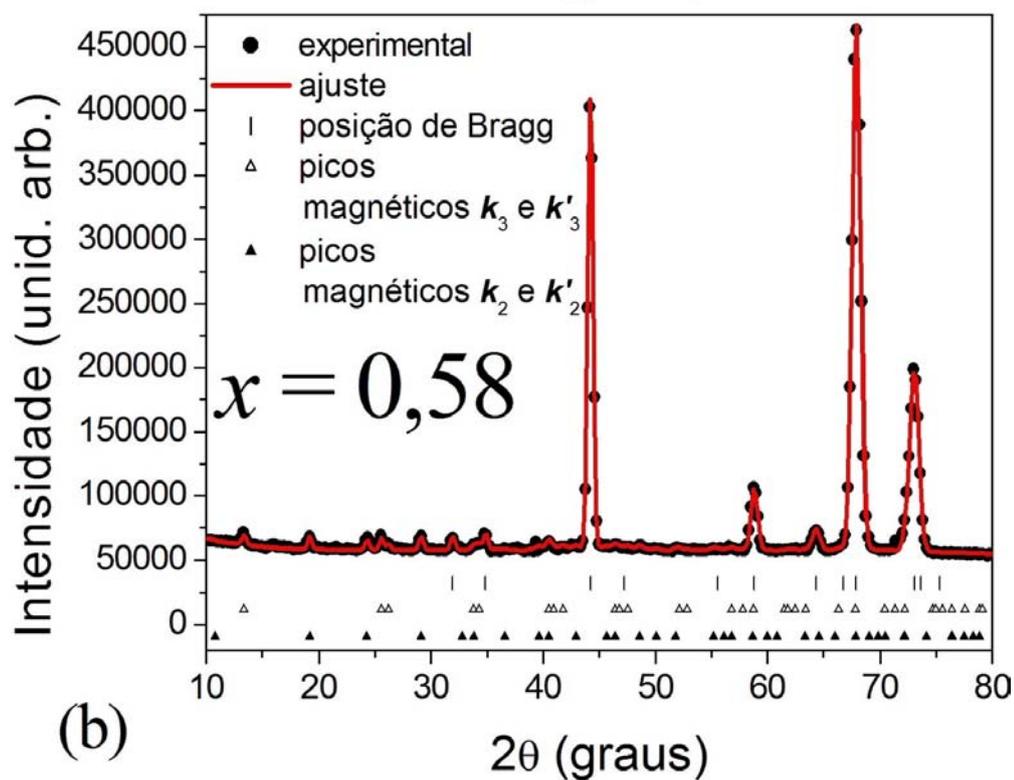
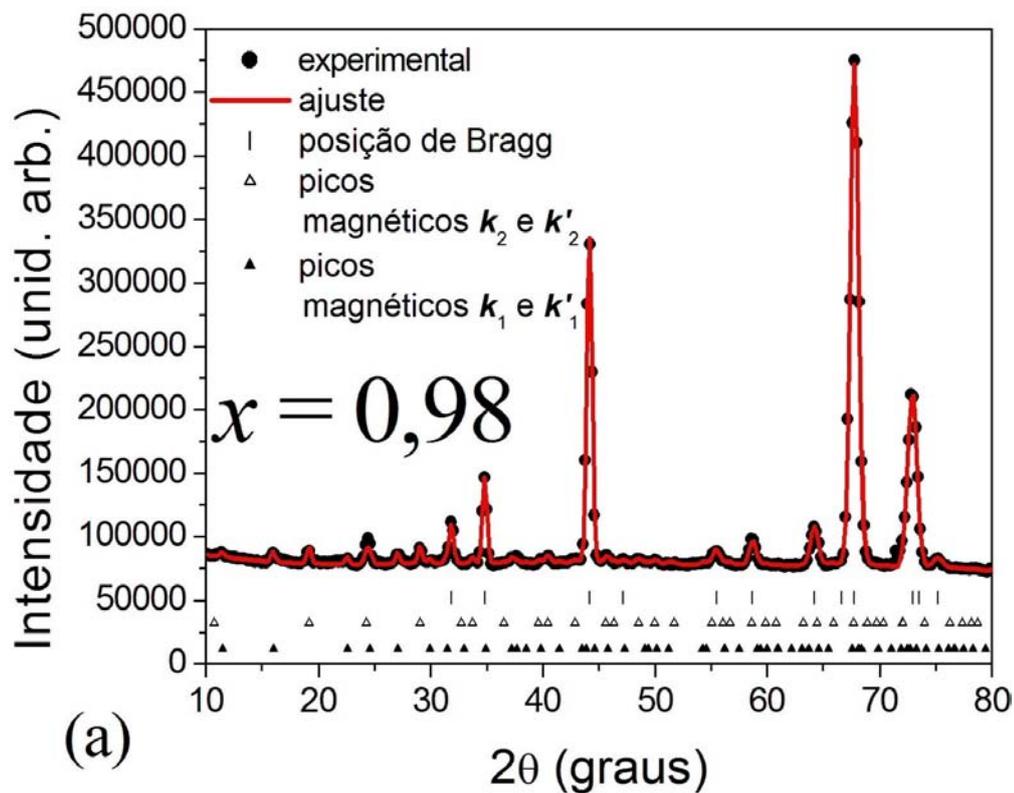


Figura 4.47: Refinamento estrutural e magnético das amostras a)  $Co_{0,98}Ni_{0,02}Ta_2O_6$  e b)  $Co_{0,58}Ni_{0,42}Ta_2O_6$  a 1,8 K.

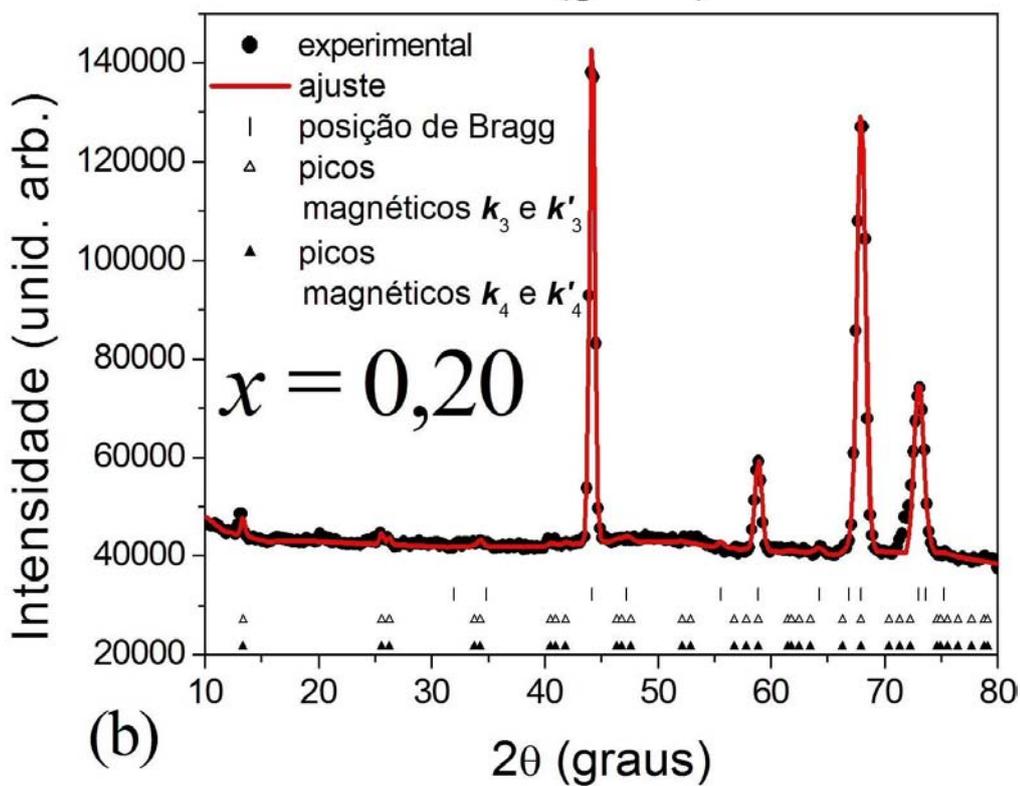
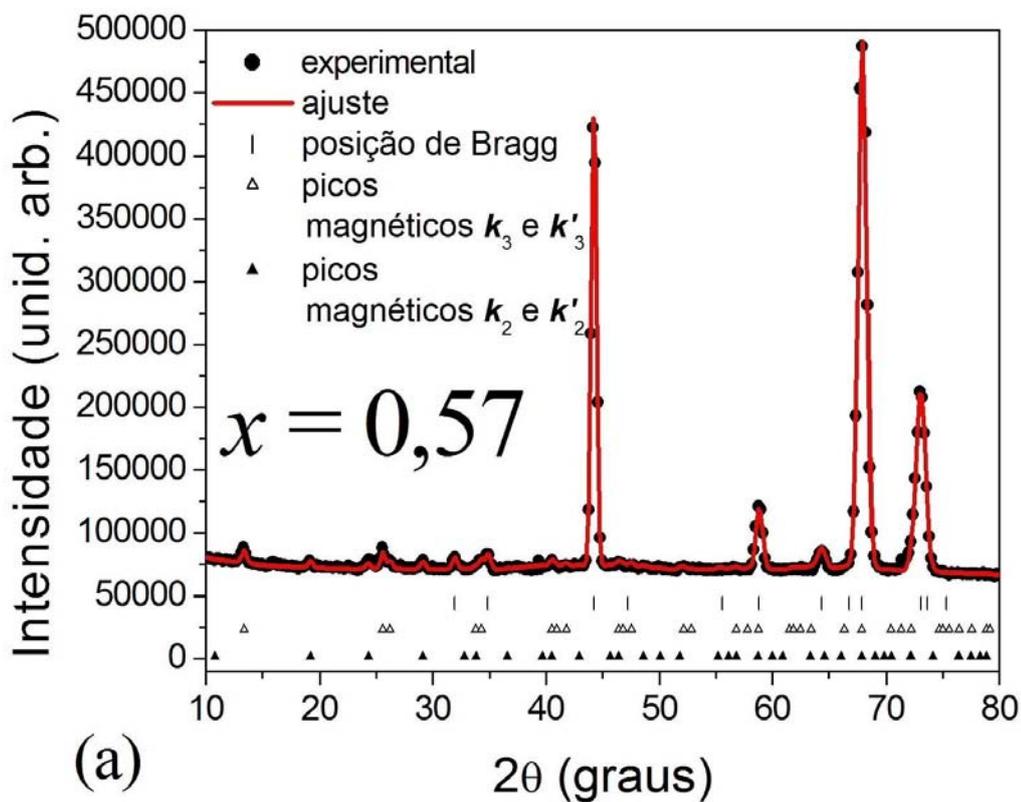


Figura 4.48: Refinamento estrutural e magnético das amostras a)  $Co_{0,57}Ni_{0,43}Ta_2O_6$  e b)  $Co_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  a 1,8 K.

evolução da permuta das fases em duas concentrações vizinhas, caracterizando uma região de coexistência de fases magnéticas. Novamente, a mudança das configurações magnéticas se restringiu somente ao longo do eixo  $c$ , que abandona um arranjo ferromagnético (vetores  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ ) para um arranjo antiferromagnético (vetores  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ ) nesta direção. A partir daí, vimos que apesar dos vetores de propagação  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$  serem praticamente os mesmos do  $NiTa_2O_6$  (vetores  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$ ), foi ainda necessário modificar as intensidades relativas entre os 3 primeiros picos, em que refletiu, desta vez, somente numa troca de sinais dos vetores de propagação. Muito embora esta mudança de sinais seja uma transformação bastante sutil, o refinamento do difratograma da amostra  $Co_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$  só alcançou êxito com a inserção dos vetores  $\vec{k}_3$ ,  $\vec{k}_3'$ ,  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$  (duas fases magnéticas) no arquivo de entrada para o refinamento desta amostra.

A curva de susceptibilidade magnética para  $x = 0,98$  apresentam um comportamento padronizado e bastante semelhante com o do  $CoTa_2O_6$  (figura 4.49a). As curvas para  $x = 0,58$  e  $0,57$  possuem um máximo um pouco menos arredondado em comparação com  $x = 0,98$ , mas sem características marcantes, como podemos ver nas figuras 4.49b e 4.49c. Para  $x = 0,20$  (figura 4.49d), a curva de susceptibilidade apresenta um diferencial em relação às anteriores. Como antecipamos na subseção 4.2.2, pelo fato desta amostra possuir coexistência de fases magnéticas e um “ombro” em torno de 5 K, foi conjecturado que este “ombro” poderia ser um outro máximo, pois como discutimos na subseção 4.2.1.5 para o caso do  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ , as temperaturas de ordem podem ser distintas, acarretando, possivelmente, curvas de susceptibilidades superpostas.

Uma outra observação reforça esta conjectura: a figura 4.50 mostra as curvas  $\chi(T)$  e  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ , e este revela dois picos semelhantes aos de uma transição de ordem magnética, uma em torno de 12 K e outra em torno de 5 K. Entretanto, na figura 4.51, a intensidade dos momentos magnéticos, obtidos através dos refinamentos Rietveld dos difratogramas de nêutrons, se anula acima de  $T = 5$  K, confirmando, portanto, o pico em torno de 5 K como real indicador da temperatura de transição de ordem. Outra observação interessante nesta figura é que a intensidade dos momentos magnéticos correspondentes aos vetores de propagação  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$  se anula entre 3,0 e 4,0 K, indicando que a temperatura de ordem magnética desta fase se encontra neste intervalo. Este fenômeno é idêntico aos relatados para os compostos  $Fe_{0,24}Ni_{0,76}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$  (veja a subseção 4.2.1.5).

A figura 4.51 sugere que o sistema possui de fato duas temperaturas de ordem, entretanto, os valores da temperatura de ordem estimados por medidas de DN são discrepantes aos das medidas de susceptibilidade magnética. Portanto, é fundamental realizar medidas mais criteriosa com o escopo de investigar esse comportamento, através da realização de outras medidas complementares.

#### 4.2.2.6 Aspectos gerais da série $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$

Seguindo criteriosamente as mesmas etapas do  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , discutimos agora

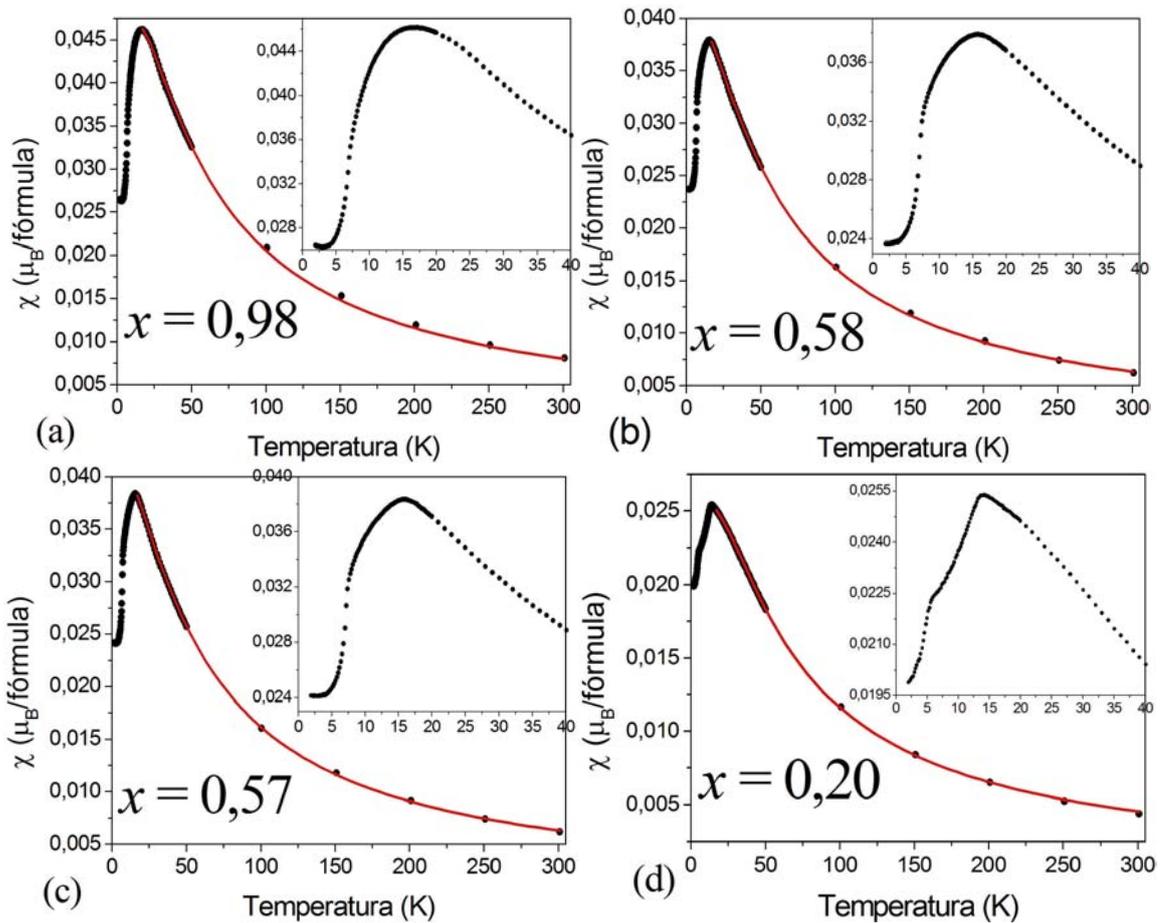


Figura 4.49: Susceptibilidade magnética das amostras (a)  $x = 0,98$ ; (b)  $x = 0,58$ ; (c)  $x = 0,57$  e (d)  $x = 0,20$ . A linha cheia representa o ajuste da curva a partir do modelo de Heisenberg.

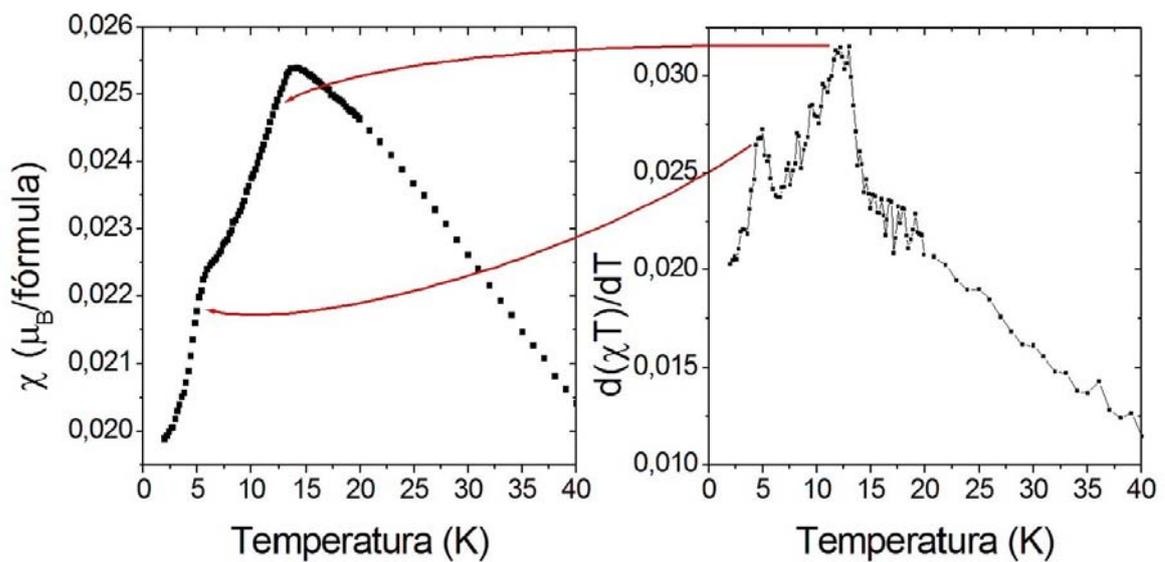


Figura 4.50: Detalhes das curvas da susceptibilidade magnética e de  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  para  $x = 0,20$ .

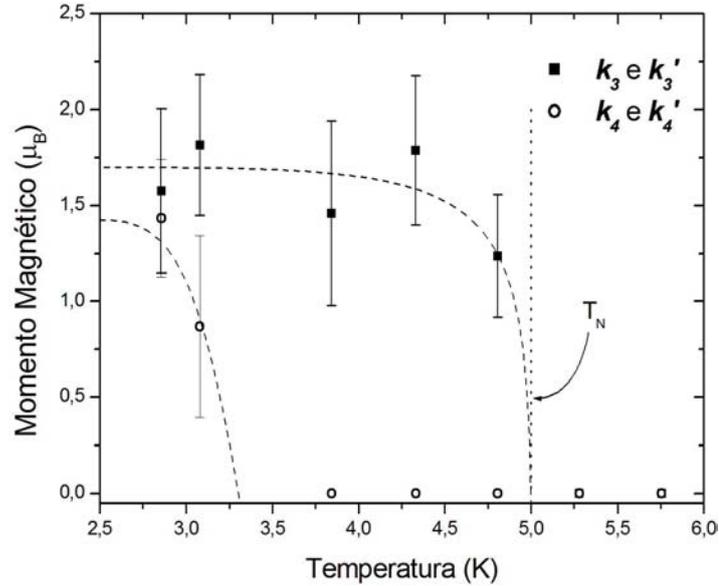


Figura 4.51: Intensidade dos momentos magnéticos em função da temperatura para  $Co_{0,20}Ni_{0,80}Ta_2O_6$ . As linhas tracejadas são guias dos olhos para ilustrar o comportamento das variações dos momentos magnéticos de cada fase.

como os parâmetros da série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , extraídos das medidas de susceptibilidade magnética e de difração de nêutrons, evoluem ao longo de  $x$ .

Analisando as intensidades dos momentos magnéticos obtidas através de DN e a intensidade dos momentos magnéticos efetivos obtidas pela susceptibilidade magnética, mostrados na figura 4.52, vimos que os momentos efetivos crescem de  $3,53 \mu_B$  ( $NiTa_2O_6$ ) para  $4,67 \mu_B$  ( $CoTa_2O_6$ ) à medida que  $x$  cresce. Entretanto, este crescimento não é monotônico. Podemos observar oscilações dos momentos efetivos nas proximidades ou mesmo na concentrações de coexistência de fases magnéticas. Este fenômeno também se repetiu para a série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  (figura 4.30).

Para os momentos magnéticos obtidos pelas medidas de DN, observamos uma redução em  $x = 0,20$  (fig. 4.52). Apesar de não termos explorado este intervalo, acreditamos que esta redução tenha ocorrido somente quando  $x$  estava próximo de 0,20 (por exemplo  $x \approx 0,15$ ), e que até então havia um crescimento natural. A redução do momento magnético indexada pelos vetores  $\vec{k}_4$  e  $\vec{k}_4'$  na região de coexistência mostra, de fato, que grande parte dos momentos magnéticos da amostra compartilham essa configuração com a dos vetores  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ . Por isso, as intensidade dos momentos magnéticos destes dois vetores de propagação são bastante reduzidas. E à medida que  $x$  vai variando, somente um tipo vetor de propagação vai dominando nas amostras. Conseqüentemente, suas intensidades recuperarão um crescimento até que um outro vetor de propagação magnética comece a surgir, forçando, assim, uma nova redução dos momentos magnéticos dos vetores, então dominantes, até seu completo desaparecimento. É exatamente essa descrição que acontece em  $0,20 \leq x \leq 0,58$ . A partir de  $x = 0,20$ , as intensidades dos momentos magnéticos

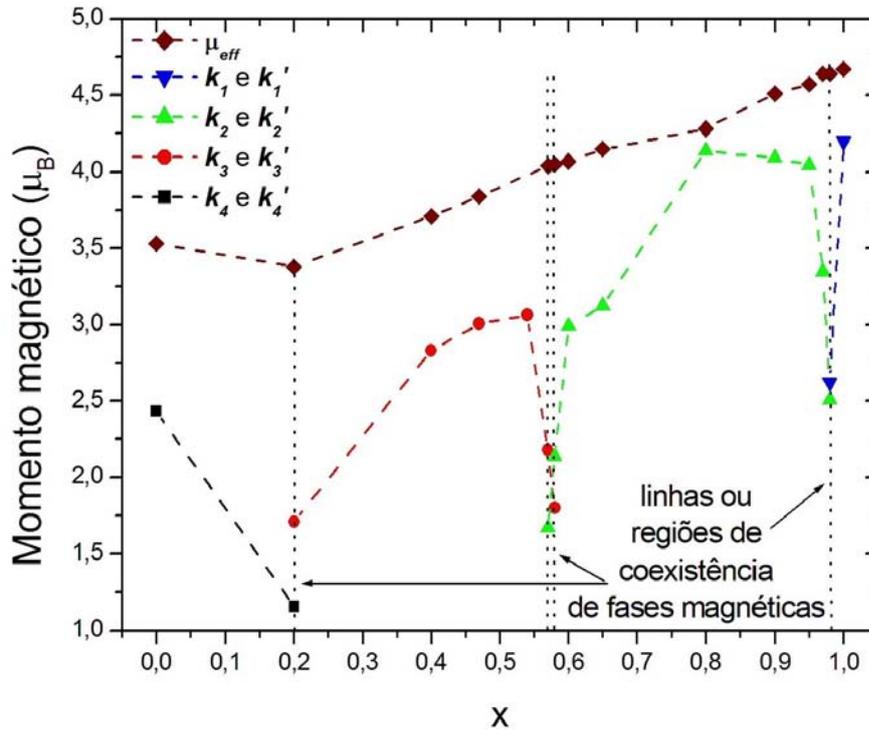


Figura 4.52: Intensidade dos momentos magnéticos obtidos a partir de DN e dos momentos magnéticos efetivos obtidos a partir das medidas de susceptibilidade magnética para o sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . A linha unindo os pontos é um guia e as linhas pontilhadas verticais indicam as regiões de coexistência magnética.

estavam em constante crescimento até em  $x = 0,54$ , quando em  $x = 0,57$  foi percebido o surgimento de uma nova estrutura, acarretando a forte redução dos momentos magnéticos indexadas pelos vetores  $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ . Em  $x = 0,58$  há ainda a coexistência da estrutura anterior ( $\vec{k}_3$  e  $\vec{k}_3'$ ) com a nova estrutura magnética identificada através dos vetores  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ . Como dissemos antes, conseguimos mais uma vez identificar uma região detentora de fases magnéticas coexistentes. Embora essa região tenha sido observada numa largura de  $\Delta x = 0,01$ , podemos ver claramente a inversão da ordem de dominância dos vetores de propagação nas amostras. É curioso observar como as intensidades dos momentos magnéticos crescem ou decrescem tão fortemente nas regiões vizinhas das concentrações críticas. Em  $0,57 \leq x \leq 0,98$ , observamos um comportamento semelhante ao intervalo precedente: um forte aumento dos momentos magnéticos em  $x = 0,60$ . A partir desta concentração, temos somente a estrutura magnética regida pelos vetores  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_2'$ . Em  $x = 0,97$ , ocorre a típica queda brusca da intensidade dos momentos, indicando a proximidade do surgimento de uma nova fase magnética que é ratificada em  $x = 0,98$ . Nesta concentração, os momentos magnéticos de ambas as fases têm intensidades reduzidas. Esta nova estrutura magnética, indexada pelos vetores de propagação  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_1'$  é a mesma do  $CoTa_2O_6$ .

Os ajustes das curvas de susceptibilidade magnética para a série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  exigiram um refinamento das constantes de supertroca dos primeiros e segundos vizinhos

Tabela 4.11: Parâmetros obtidos a partir os ajustes das curvas de  $\chi(T)$  para a série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$x$	$J_1/k_B$ (K)	$J_2/k_B$ (K)	$\alpha$	$D/k_B$ (K)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
0,00	-2,07	-2,39	1,15	73,79	2,23	2,98
0,20	-2,57	-2,57	1,00	34,18	3,67	1,70
0,40	-2,45	-2,04	0,83	25,45	3,90	1,57
0,47	-2,39	-1,89	0,79	24,44	3,93	1,58
0,54	-2,32	-1,95	0,84	22,45	3,04	1,13
0,57	-2,31	-1,88	0,82	21,47	4,09	1,47
0,58	-2,30	-1,87	0,81	21,96	4,06	1,50
0,60	-2,30	-1,83	0,80	21,39	4,09	1,49
0,65	-2,25	-1,72	0,77	20,32	4,10	1,47
0,80	-1,95	-1,69	0,86	18,31	4,12	1,42
0,90	-1,91	-1,66	0,87	18,10	4,16	1,43
0,95	-1,77	-1,73	0,98	17,65	4,17	1,40
0,97	-1,71	-1,62	0,95	16,81	4,13	1,39
0,98	-1,71	-1,72	1,01	17,06	4,17	1,38
1,00	-1,60	-1,98	1,23	17,93	4,20	1,37

( $J_1$  e  $J_2 = \alpha J_1$ ), constante de anisotropia magnética  $D$  e os fatores de Landé perpendicular e paralelo ( $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ ). Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.11. Para uma melhor visualização, alguns parâmetros são mostrados na figura 4.53.

Nesta tabela, vemos que o composto  $CoTa_2O_6$  possui o fator  $g_{\parallel}$  maior que  $g_{\perp}$ , ou seja,  $\frac{g_{\parallel}}{g_{\perp}} > 1$ . Como visto na seção 4.2.1.6, isto também ocorre para o composto  $FeTa_2O_6$ , mas, diferentemente da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , a razão entre os fatores  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  se inverte com uma concentração de  $NiTa_2O_6$  acima de 80% na série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , ou seja, para  $x < 0,20$ . Em relação à anisotropia magnética  $D$ , com apenas 20% de  $CoTa_2O_6$  na série, a anisotropia magnética reduz em mais de 50% em relação ao  $NiTa_2O_6$ . A partir de  $x = 0,20$ , o decréscimo é mais suave como podemos ver na figura 4.53. Outro aspecto interessante está no comportamento do parâmetro  $\alpha$  ( $\equiv \frac{J_2}{J_1}$ ): das 4 concentrações que foram identificadas coexistência de fases magnéticas, em duas delas, a saber  $x = 0,20$  e  $0,98$ , e somente nelas, o valor de  $\alpha$  é igual a 1 ( $J_1 = J_2$ ) numa aproximação de duas casas decimais. É difícil buscar uma relação, se é que ela existe, entre este fato com o fenômeno de coexistência de fases magnéticas, uma vez que na região  $x = 0,57$  e  $0,58$  isto não ocorre, e nem na série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

Para finalizar, analisamos a variação das curvas calculadas  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  exibidas na figura 4.54. Como discutimos na seção 4.2.2.5, a curva da amostra  $x = 0,20$  possui dois picos que nos levou a crer inicialmente que correspondia a duas temperaturas de transição magnética. Mas concluímos que somente o pico de mais baixa temperatura era o que correspondia à ordem magnética, enquanto que o outro não conseguimos relacioná-lo com algum fenômeno magnético. Ao observarmos as curvas seguintes, sobretudo em  $x = 0,40$ ;

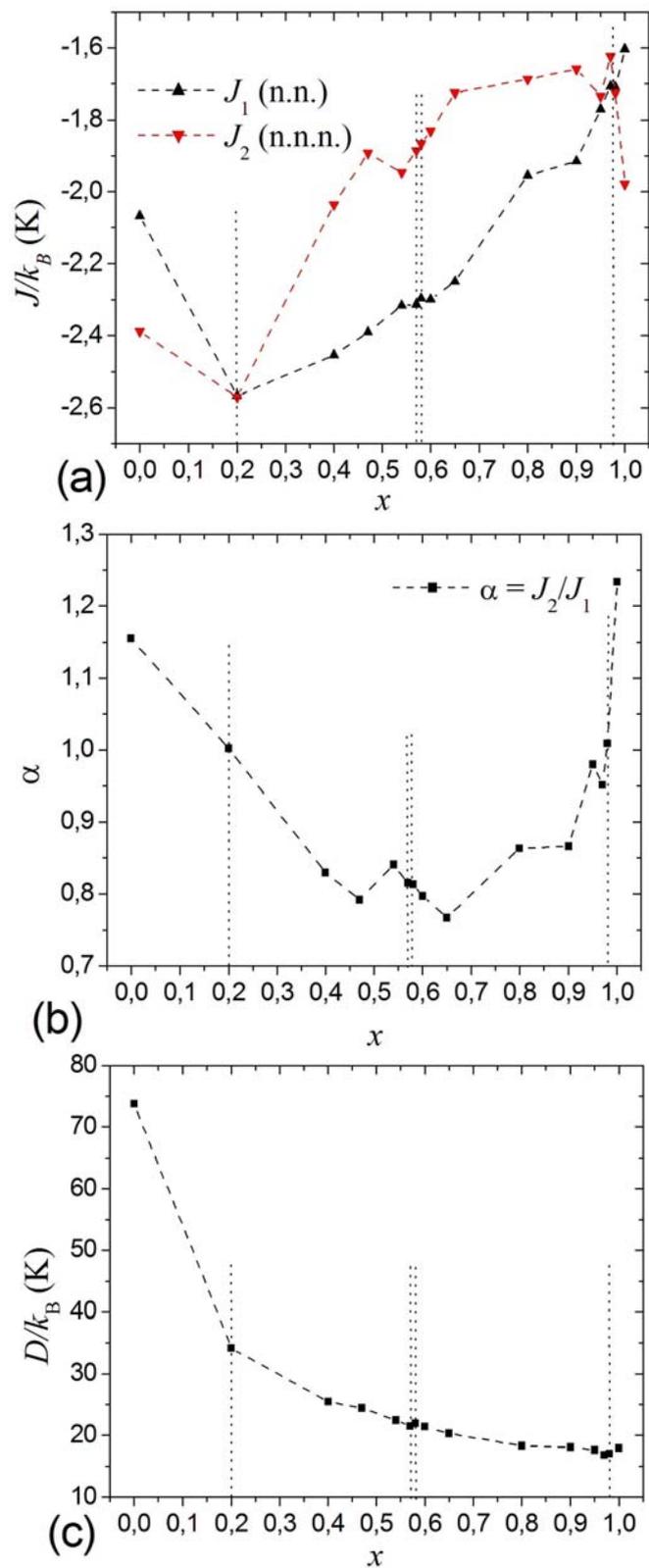


Figura 4.53: Variação dos parâmetros  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $\alpha$  e  $D$  para o sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . As linhas pontilhadas verticais indicam as regiões coexistência magnética.

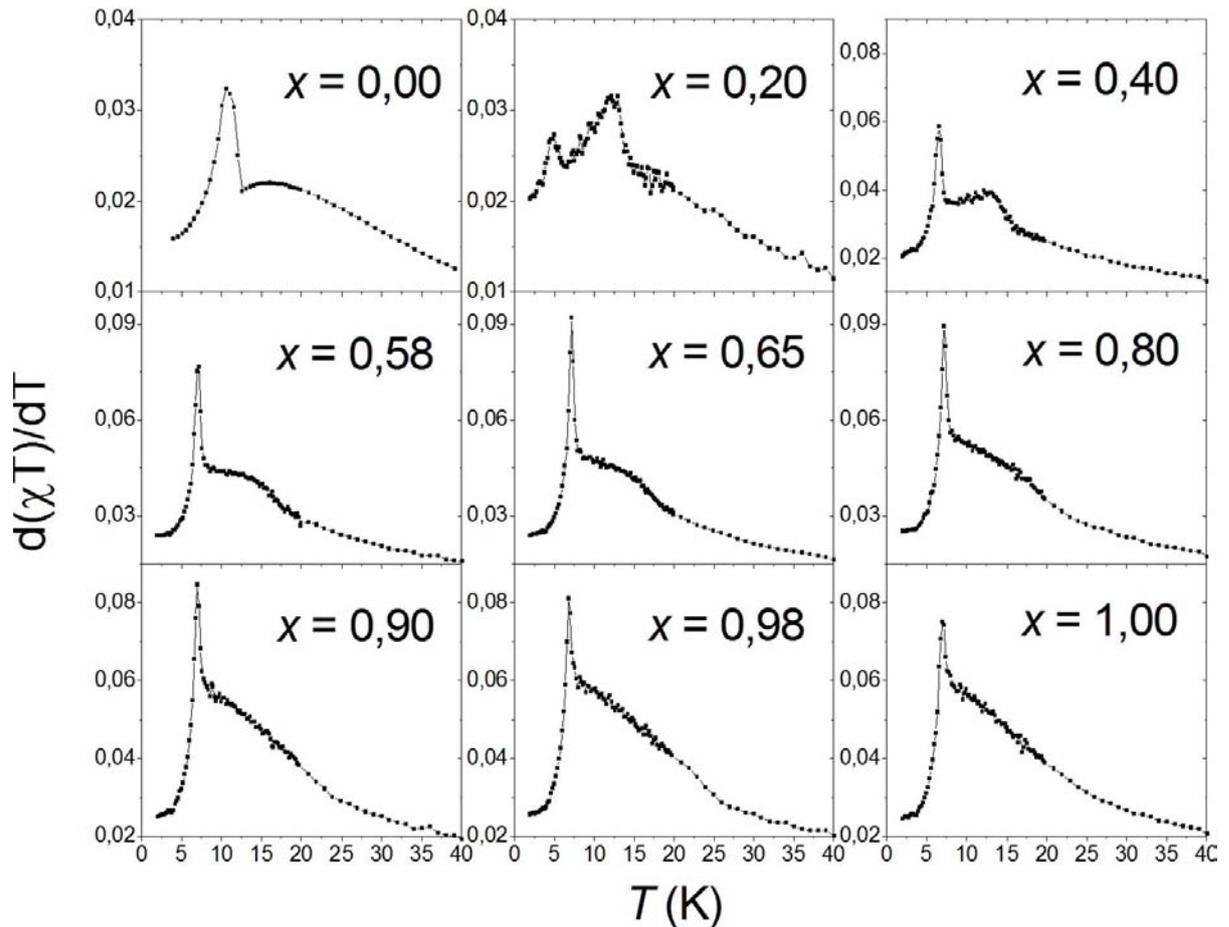


Figura 4.54: Curvas  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  para algumas amostras do sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

0,58 e 0,65, vimos que este pico perde gradativamente sua intensidade, ao passo que o outro torna-se mais delgado.

Além dessas observações que ilustram a anomalia do tipo  $\lambda$ , calculamos também a razão  $T_N/T(\chi_{mx})$  para as amostras da série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , cujos valores estão apresentados na tabela 4.12. Nesta tabela, podemos ver que em  $x = 0,20$ , que as grandezas  $T_N$  e  $T(\chi_{mx})$ , e a razão  $T_N/T(\chi_{mx})$  atingem o seu mínimo. E é justamente nesta concentração que ocorre uma coexistência de duas fases magnéticas e que o crescimento da curva  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  após o pico de transição torna-se fortemente evidente. Uma ligeira queda na razão  $T_N/T(\chi_{mx})$  também pode ser vista em  $x = 0,97$  e  $0,98$ . Neste último, também há uma coexistência de duas fases magnéticas.

### 4.3 Medidas complementares de configurações magnéticas para a série $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ - DN para as amostras $x = 0,04$ ; $x = 0,02$ e $x = 0,01$ .

Como vimos na seção 2.5, o trabalho de Kinast et al. [9] mostra que na série

Tabela 4.12: Temperaturas de Néel, temperaturas dos máximos das susceptibilidades e o cálculo da razão  $T_N/T(\chi_{max})$  para a série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ .

$x$	$T_N$	$T(\chi_{max})$	$T_N/T(\chi_{max})$
0,00	10,61	20,99	0,50
0,20	4,98	13,61	0,37
0,40	6,61	14,80	0,45
0,47	6,79	14,80	0,46
0,54	7,18	15,61	0,46
0,57	7,19	15,81	0,45
0,58	7,21	15,82	0,45
0,60	7,17	15,81	0,45
0,65	7,18	15,81	0,45
0,80	7,20	16,01	0,45
0,90	6,98	16,00	0,44
0,95	6,99	16,21	0,43
0,97	6,81	16,72	0,41
0,98	6,80	16,72	0,41
1,00	7,00	16,72	0,42

$Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  há três configurações magnéticas distintas com dois vetores de propagação:  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  e  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  para as amostras ricas em  $Fe$  ( $0,46 \leq x \leq 1,00$ );  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$  para as amostras ricas em  $Co$  ( $0,09 \leq x \leq 0,46$ ); e finalmente  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  para o amostra  $CoTa_2O_6$ . Dentre estas, apenas a coexistência das duas primeiras fases magnéticas foi determinada, em  $x = 0,46$ . A determinação de uma concentração ou região que possua coexistências da segunda e terceira fases magnéticas, no intervalo  $0 < x < 0,09$ , não havia sido, até então, determinada.

Com o escopo de suprir esta pendência, aproveitamos a oportunidade do acesso autorizado ao *ILL* para explorar as competições magnéticas dentro da região  $0 < x < 0,09$ . Iniciamos com uma amostra de  $Fe_{0,04}Co_{0,96}Ta_2O_6$ , ou seja,  $x = 0,04$ , e os resultados das medidas de DN indicavam que a estrutura era idêntica aos das amostras ricas em  $Co$ . Fizemos, portanto, uma nova amostra com  $x = 0,02$ , mas, para a nossa surpresa, os resultados ainda mostravam uma persistência firme da estrutura anterior. Somente na amostra com  $x = 0,01$ , foi possível finalmente encontrar a coexistência das fases magnéticas dos vetores de propagação  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  e  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ . A figura 4.55 mostra os difratogramas de nêutrons dos picos magnéticos das amostras  $Fe_{0,04}Co_{0,96}Ta_2O_6$ ,  $Fe_{0,02}Co_{0,98}Ta_2O_6$ ,  $Fe_{0,01}Co_{0,99}Ta_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$ . Nesta figura, vemos como a amostra  $x = 0,01$  exibe os picos magnéticos referentes tanto nas amostras  $x = 0,04$  e  $0,02$  como na amostra  $CoTa_2O_6$ .

A tabela 4.13 mostra as intensidades dos momentos magnéticos encontrados através do refinamento Rietveld. Denominamos  $\mu_1$  como os momentos magnéticos da amostra  $CoTa_2O_6$  e  $\mu_2$  como os das amostras  $Fe_{0,04}Co_{0,96}Ta_2O_6$  e  $Fe_{0,02}Co_{0,98}Ta_2O_6$ . Podemos notar que para esta última amostra os momentos têm suas intensidades já um pouco

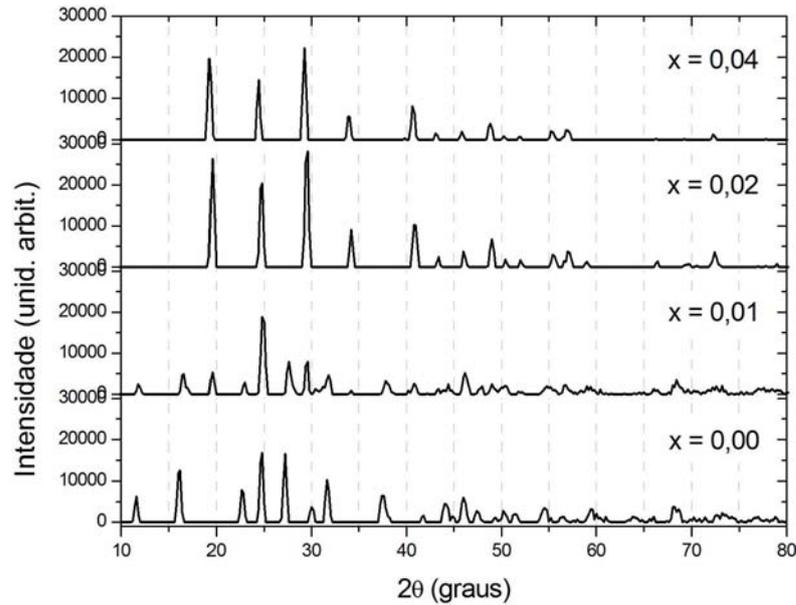


Figura 4.55: Difratoograma de nêutrons de  $x = 0,04$ ;  $0,02$ ;  $0,01$  e  $0,00$  para a série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ .

Tabela 4.13: Momentos magnéticos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  para amostras com  $x = 0,04$ ;  $0,02$ ;  $0,01$  e  $0,00$  da série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  em 1,8 K.

$x$	$\mu_1 (\mu_B)$	$\mu_2 (\mu_B)$
0,04	inexistente	$4,42 \pm 0,03$
0,02	inexistente	$4,07 \pm 0,04$
0,01	$2,80 \pm 0,08$	$2,24 \pm 0,08$
0,00	$4,17 \pm 0,05$	inexistente

reduzidas em comparação à amostra  $Fe_{0,04}Co_{0,96}Ta_2O_6$ , embora não haja ainda nenhum pico característico da fase seguinte. Para a amostra  $Fe_{0,01}Co_{0,99}Ta_2O_6$ , os momentos magnéticos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  têm intensidades próximas, o que tornou bastante notável a coexistência das duas fases magnéticas através do difratograma mostrada na figura 4.55.

## 4.4 Espectroscopia Mössbauer

Foram realizadas algumas medidas de Espectroscopia Mössbauer no Instituto de Física da USP, com o prof. Hercílio Rechenberg, para os sistemas  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , com  $x = 0,20$ ;  $0,46$  e  $0,80$ , e  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , com  $x = 0,20$ ;  $0,50$  e  $0,80$ . Toda as medidas foram feitas na temperatura de 2,1 K, e em especial a amostra  $Fe_{0,46}Co_{0,54}Ta_2O_6$ , que foi submetida a medidas também em 5 K. Estas amostras foram sintetizadas com ferro enriquecido no isótopo 57 e não são as mesmas usadas nas outras medidas.

Como vemos na figura 4.56, para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , as amostras  $x = 0,20$  e  $0,80$  apresentaram um espectro magnético típico da tapiolita [6, 41], com linhas largas devido à distribuição de campos hiperfino.

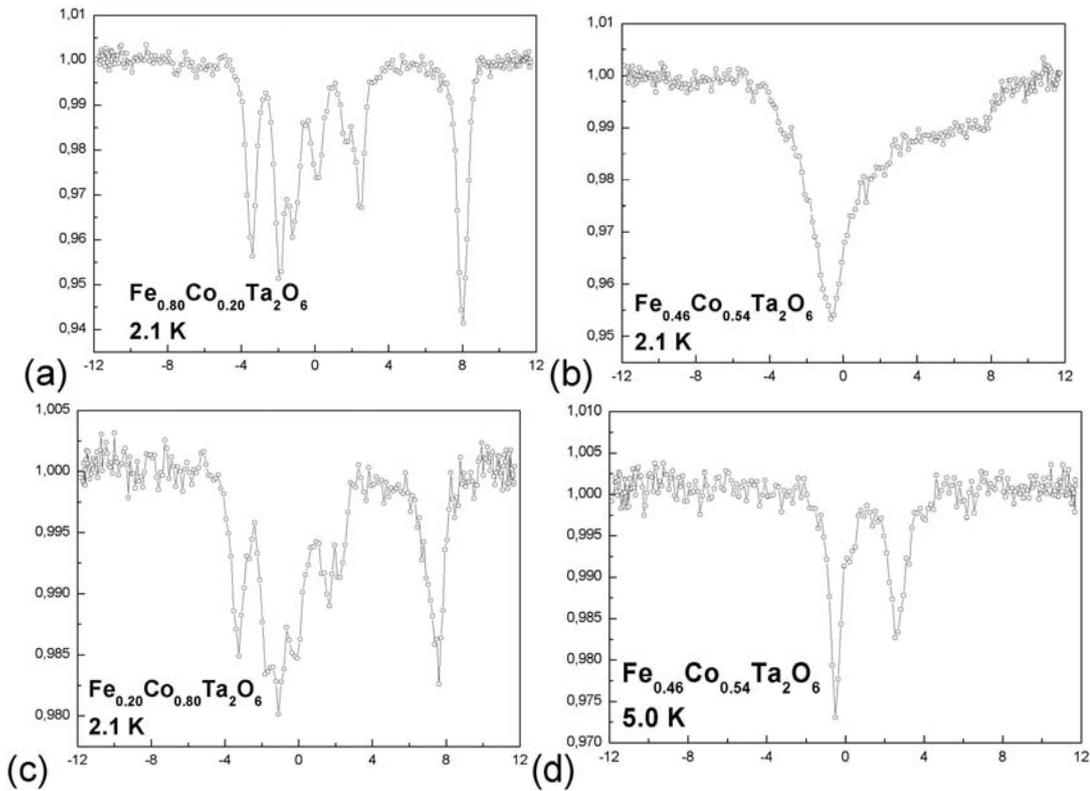


Figura 4.56: Espectros Mössbauer do sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  para  $x =$  (a) 0,20; (b) e (d) 0,46 e (c) 0,80.

Entretanto, para  $x = 0,46$  a temperatura de 2,1 K, as medidas apresentaram um resultado bastante estranho e bem diferente dos dois anteriores. Já para a temperatura de 5 K, temos um dubleto, bem no limite de sua temperatura de transição de ordem magnética. É importante salientar que nesta amostra há coexistência de fases magnéticas, como foi discutido na seção 2.5. O espectro mostra que há um processo de relaxação magnética. Além disso, temos uma forte redução do momento magnético para esta concentração [10].

A figura 4.57 mostra os Espectros Mössbauer para o sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , para  $x = 0,80$ ; 0,50 e 0,20. Com  $x = 0,80$ , observamos um espectro magnético também similar ao da tapiolita [6, 41], mas para as amostras  $x = 0,20$  e 0,50, observa-se um dubleto assimétrico. Como esperávamos que estas duas amostras estivessem ordenadas, pois deveriam ter uma temperatura de ordenamento acima de 2.1. Não temos uma explicação definitiva. Para  $x = 0,20$ , temos um momento magnético reduzido, o que originaria um campo magnético hiperfino também reduzido, que poderia explicar o dubleto assimétrico. Porém, para  $x = 0,50$ , o momento magnético é o dobro daquele para  $x = 0,20$  4.52, o que não explica um espectro semelhante a  $x = 0,20$ . Esta concentração ( $x = 0,50$ ) está muito próxima a um mínimo de momento magnético ( $x = 0,57$  e 0,58) e um erro de estequiometria, pouco provável, pois a DRX mostra amostras com fase única, poderia explicar o espectro.

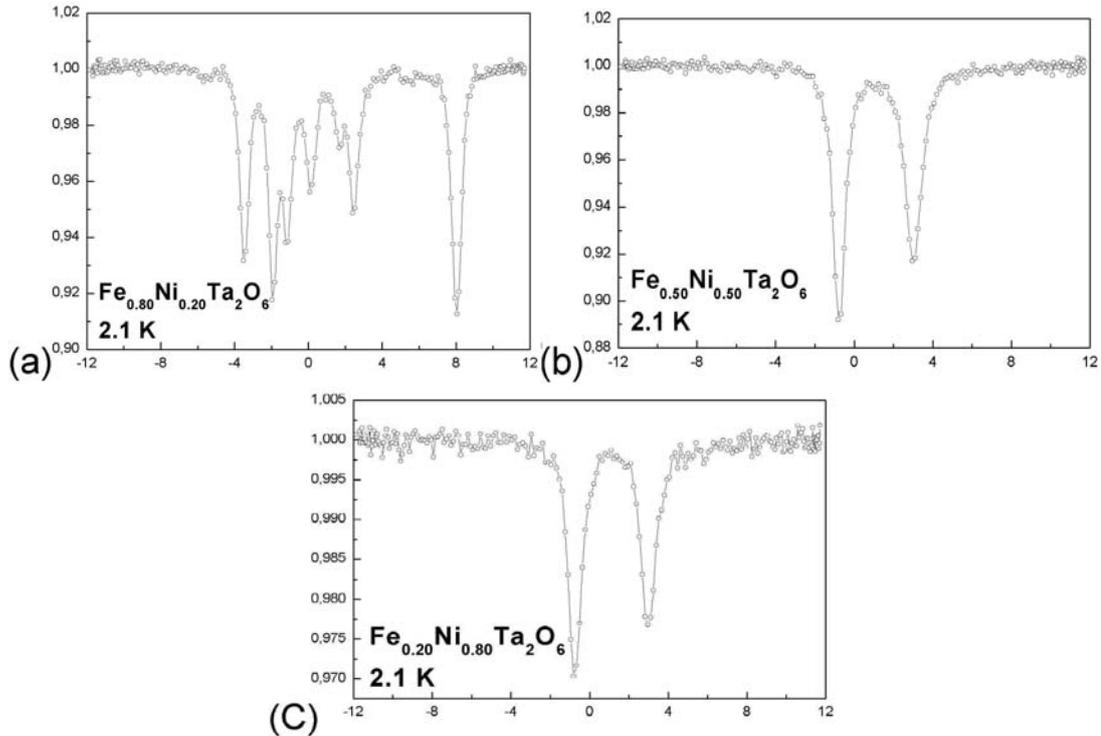


Figura 4.57: Espectros Mössbauer do sistema  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  para  $x =$  (a) 0,20; (b) 0,50 e (c) 0,80, para  $T = 2,1 K$ .

## 4.5 Bicriticalidade e separação de fases magnéticas

O fenômeno de separação de fases magnéticas está relacionado, em geral, à competição entre dois estados ordenados. Diagramas de fases típicos consistem de três regiões, que correspondem ao estado de alta temperatura e aos dois estados fundamentais. À medida que a temperatura diminui, o sistema é submetido à transições de segunda ordem do estado de alta temperatura para as fases ordenadas. Um ponto bicrítico existe no diagrama de fases, onde duas linhas de segunda ordem se encontram conforme esquematizado na figura 4.26 para a amostra  $Fe_{0,15}Ni_{0,85}Ta_2O_6$ . Ao leitor interessado recomenda-se a revisão publicada por Dagotto et al. [19]. A separação de fases geralmente resulta de competições entre fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas, ou entre sistemas com ordenamento de cargas ou troca de cargas. Kinast et al. [9] referiu o trabalho publicado por Tomioka e Tokura [51] como uma indicação de que o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  poderia apresentar este fenômeno devido à grande similaridade entre seu diagrama de fases (figura 2.23) e o do sistema  $Pr_{0,55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0,45}MnO_3$ . Os resultados obtidos por DN ratificaram de que esta indicação havia sido bem-sucedida. Entretanto, no caso do sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , assim como para os sistemas  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , ocorre uma separação de fases antiferromagnéticas. Portanto, a competição geradora dos fenômenos deve ser mais sutil do que aquelas usualmente observadas.

A partir da provável frustração na definição da estrutura magnética nos planos  $ab$ , as

interações interplanos devem passar a ter um papel importante, uma vez que normalmente estas interações são bem menos intensas que as interações intraplanos. Saes et al. [35] defendem que a bidimensionalidade tem origem na combinação de fatores que inclui os complicados caminhos de interação entre os planos  $ab$  e o efeito de cancelamento, devido à simetria, entre as camadas planares acopladas antiferromagneticamente em  $z = 0$  e  $z = \frac{1}{2}$ . Este último fator também pode ser visto como uma frustração de origem geométrica. O fato de que as diferentes configurações magnéticas são descritas com dois vetores de propagação, um para os átomos localizados nos vértices e outro para os átomos localizados centros, indica que as amostras, mesmo ordenada em três dimensões, ainda possuem um certo caráter bidimensional abaixo de  $T_N$ .

Os comportamentos das constantes de troca, da anisotropia e, principalmente, das estruturas magnéticas estão ligados à substituição dos íons magnéticos. Um diagrama triangular de fases magnéticas relacionando os intervalos das permutas  $A \leftrightarrow B$  nas séries  $A_x B_{1-x} Ta_2 O_6$ , nos permitiu criar hipotéticos perímetros<sup>3</sup> de existência das respectivas fases esquematizados na parte superior da figura 4.58. Podemos notar que a estrutura magnética indexada pelos vetores de propagação  $(\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ , e designada com o algarismo “2” na figura, está presente em todas as três séries nas fases intermediárias, ou seja, para  $0,00 < x < 1,00$ . Além disso, esta estrutura se estende em longos intervalos de  $x$ , abrangendo, portanto, uma área que corresponde quase à metade do diagrama apresentado. Na parte inferior desta figura, vemos também outro diagrama, mas que relaciona estas mesmas fases magnéticas com os intervalos da variação do parâmetro  $a$ , onde cada fase se manifesta. Neste diagrama, podemos perceber que em algumas fases comuns, ocorrem uma relativa correspondência em pelo menos um extremo do intervalo, como é o caso da fase indexada na figura como (6), onde o extremo direito parece ter uma boa concordância; e da fase (2), cujos extremos esquerdo nas séries  $Fe_x Ni_{1-x} Ta_2 O_6$  e  $Co_x Ni_{1-x} Ta_2 O_6$  divergem numa razoável tolerância. Entretanto, o mesmo não se pode conceber em relação ao extremo direito desta fase nas séries  $Fe_x Ni_{1-x} Ta_2 O_6$  e  $Fe_x Co_{1-x} Ta_2 O_6$ .

Em suma, apesar de algumas fases terem um extremo que coincidam no mesmo parâmetro de rede  $a$ , não podemos, com base nestes resultados, afirmar que seja este parâmetro o fator responsável pela mudança e/ou pelo tipo da estrutura magnética que irá dominar o sistema em um certo intervalo de permuta  $A \leftrightarrow B$ .

## 4.6 Divergências com a literatura

Durante o desenvolvimento deste trabalho de doutorado, encontramos resultados que divergem com aqueles já reportados na literatura. Por isso, faz-se mister comentar estas discrepâncias observadas. De início, percebemos que a configuração magnética do

---

<sup>3</sup>Estes perímetros são linhas imaginárias meramente especulativas, pois não temos pontos no interior do diagrama.

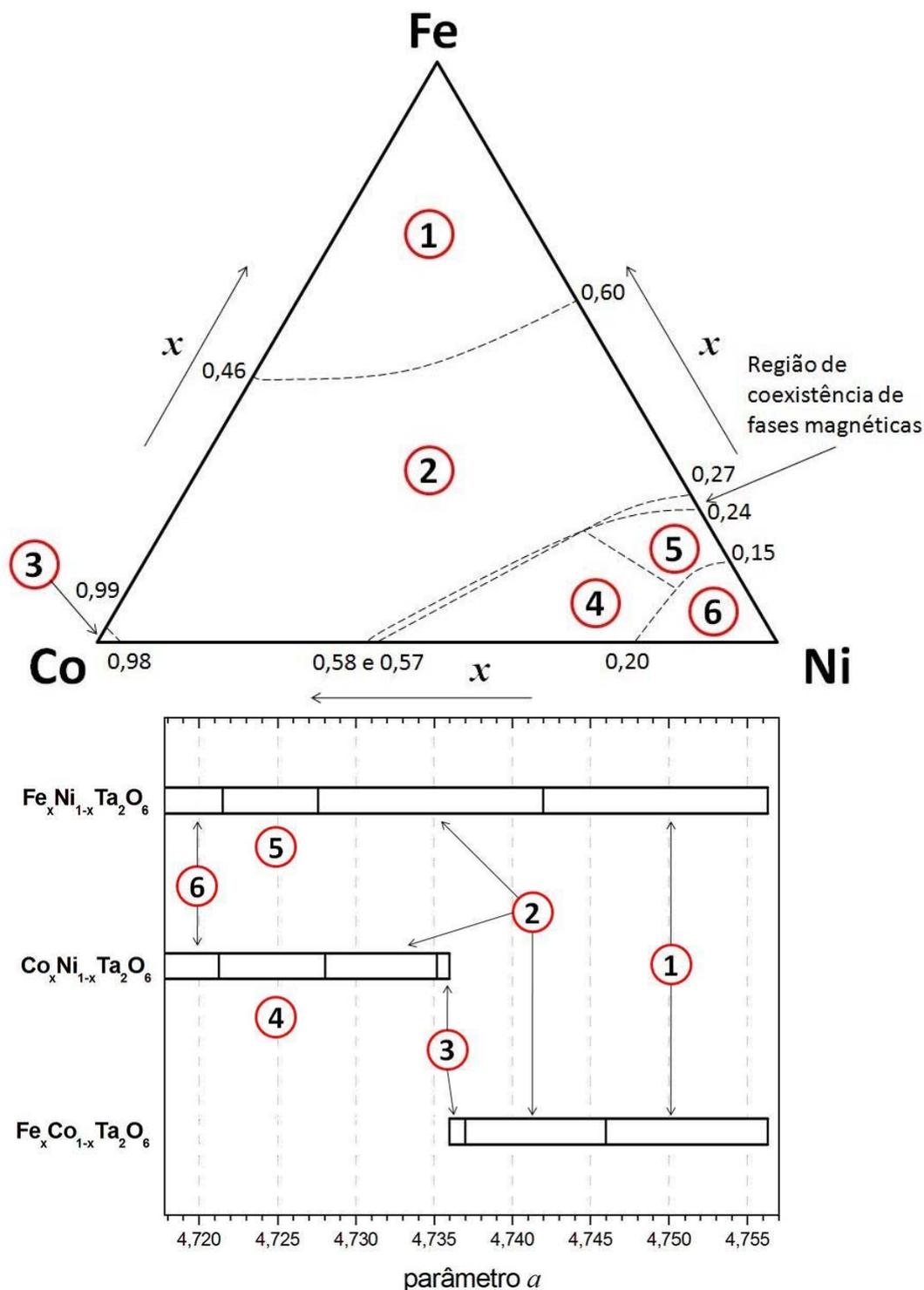


Figura 4.58: Diagrama das fases magnéticas para as séries  $A_x B_{1-x} Ta_2 O_6$ , com  $A, B = Fe, Co$  e  $Ni$ . Na figura de cima, cada vértice do triângulo representa um íon no sítio  $A/B$ , e as setas paralelas aos lados do triângulo indicam o sentido em que o valor de  $x$  cresce. Na figura de baixo, as subdivisões demarcam os intervalos em que cada fase foi observada relacionada aos parâmetros de rede  $a$ . As estruturas magnéticas numeradas acima são discriminadas pelos seus vetores de propagação magnética da seguinte forma: (1)  $\rightarrow (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) + (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ; (2)  $\rightarrow (\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ ; (3)  $\rightarrow (\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ; (4)  $\rightarrow (\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ ; (5)  $\rightarrow (\mp \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$  e (6)  $\rightarrow (\mp \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ .

$NiTa_2O_6$  apresentada por Ehrenberg et al. [8] (veja a subseção 4.2) não correspondia à expectativa de que os momentos magnéticos estivessem alinhados segundo as direções principais dos octaedros de oxigênio, apesar destes autores considerassem que todos os momentos estivessem no plano  $ab$  e paralelo à direção  $[1\ 1\ 0]$ . Portanto, a diferença que se pode observar entre este modelo e ao nosso (exibido na subseção 4.2.1.4), cujas direções alternam entre  $[1\ 1\ 0]$  e  $[\bar{1}\ 1\ 0]$ , é bastante sutil. Tamanha é esta sutileza que fizeram Weitzel e Klein [44] e Eicher et al. [5] crerem que os difratogramas de nêutrons de amostras policristalinas de  $FeTa_2O_6$ , para o caso idêntico ao nosso, fossem indistinguíveis.

Na parte superior da figura 4.59, vemos o refinamento do difratograma de nêutrons seguindo o modelo proposto por Ehrenberg [8], enquanto que na parte inferior vemos o refinamento utilizando o nosso modelo proposto. A sutil diferença destes dois modelos pode ser observada com certa atenção nos ajustes dos refinamentos: para começar, notamos que o pico magnético na posição  $13,4^\circ$  tem um melhor ajuste na intensidade utilizando o nosso modelo; nos picos magnéticos situados nas posições  $25,6^\circ$  e  $26,3^\circ$ , podemos observar que a intensidade do pico na primeira é ligeiramente menor que na segunda posição. Entretanto, o modelo de Ehrenberg et al. não corresponde aos dados experimentais, ao passo que o nosso modelo encontra uma boa concordância com estes. Para as posições  $33,8^\circ$  e  $34,4^\circ$ , a discrepância entre o ajuste seguindo o modelo de Ehrenberg et al. e os dados experimentais são nítidas e novamente em relação às intensidades dos picos magnéticos. Por outro lado, o refinamento utilizando o nosso modelo ajusta adequadamente os dados experimentais do difratograma. Temos também o ajuste da curva de susceptibilidade para  $NiTa_2O_6$ , que apresentou um alto valor da constante de anisotropia, reforçando a idéia dos momentos magnéticos estarem alinhados com as direções principais dos octaedros. Acreditamos que estes argumentos privilegiam o nosso modelo como sendo mais fidedigno na representação da estrutura magnética do composto  $NiTa_2O_6$ .

Além disso, como vimos na subseção 4.2.2.1, a configuração magnética do composto  $CoTa_2O_6$  obtida aqui é bem diferente daquela publicada por Reimers et al. [3]. Esta discrepância foi primeiramente notada por Kinast em seu trabalho de doutoramento [10]. Nele, Kinast alega que não é possível gerar um refinamento estrutural razoável do difratograma de DN abaixo de  $T_N$  seguindo a configuração magnética descrita por Reimers et al. [3], que descreve os momentos magnéticos de forma helicoidal ao longo de dois eixos. Por outro lado, considerando os momentos alinhados nas direções principais dos octaedros de oxigênio, Kinast alcançou resultados bastante satisfatórios nos refinamentos dos difratogramas do  $CoTa_2O_6$  abaixo de  $T_N$ .

Outras divergências envolvem os modelos empregados e os valores obtidos para as constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$ , e para o spin dos átomos magnéticos. Por exemplo, Kremer et al. [2] utilizaram o modelo de Ising com  $S = 1/2$ , com primeiros e segundos vizinhos, para descrever as interações magnéticas no  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ . Do ajuste da curva da contribuição magnética ao calor específico com esse modelo, conforme mostra a figura

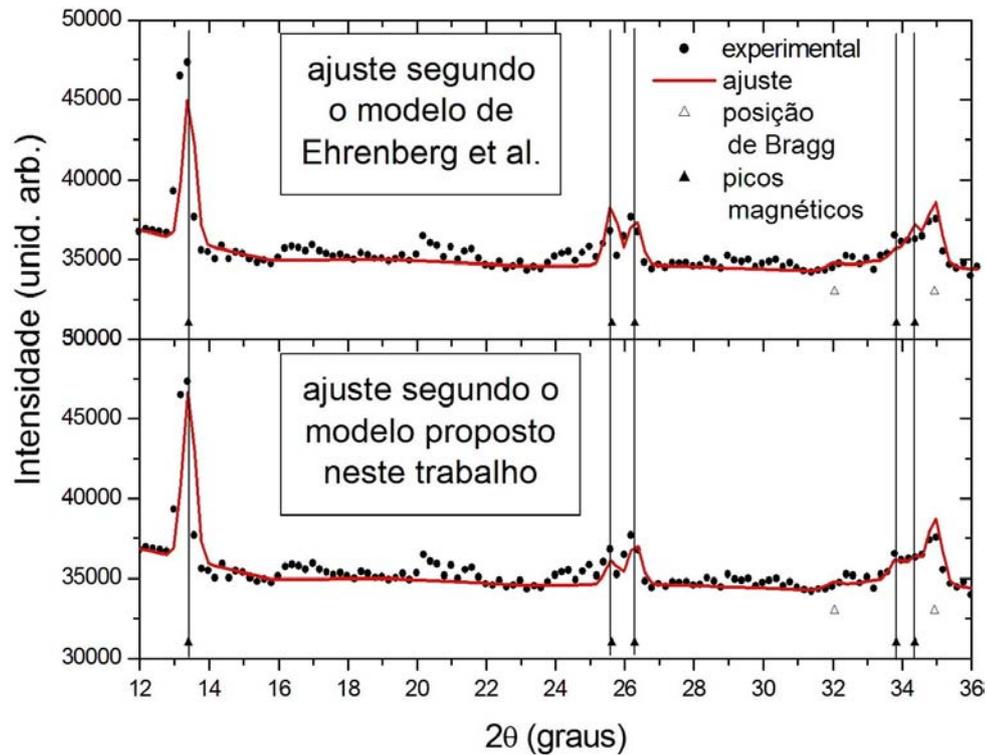


Figura 4.59: Refinamento Rietveld para os modelos propostos de Ehrenberg et al. e deste trabalho. As linhas verticais tracejadas são guias dos olhos para salientar as posições dos picos magnéticos.

2.14, os autores chegaram às constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$  que estão resumidos na tabela 2.6. Contudo, esse modelo não ajustou bem a curva de susceptibilidade.

O modelo que Eicher et al. [5] utilizaram para ajustar a curva  $\chi(T)$ , foi o de Ising com  $S = 1/2$ , considerando somente os primeiros vizinhos. Aparentemente, os ajustes mostraram-se razoáveis, como mostra a figura 2.16. No entanto, um modelo que leva em conta somente um conjunto de vizinhos não pode explicar outra configuração magnética que não a antiferromagnética simples. Ademais, o íon  $Fe^{2+}$ , que possui configuração eletrônica  $[Ar]3d^6$ , não pode apresentar o estado de spin  $S = \frac{1}{2}$ .

Ajustes de  $C_m$  dos compostos  $MTa_2O_6$ , realizados por esses autores, dão conta de que os íons  $M^{2+}$  estariam nos seguintes estados de spins:  $S = 1$  para  $Fe^{2+}$  e  $S = 1/2$  para  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Mas, esses íons quando estão envoltos por átomos em simetria octaedral, geralmente apresentam, respectivamente, os valores de spin  $S = 2$ ,  $S = 3/2$  e  $S = 1$  [52, 53], os quais foram utilizados, no presente trabalho, em todas as curvas de susceptibilidade magnética e sendo bem ajustadas com o modelo de Heisenberg 2D. Isso indica que as medidas de  $C_p$  desses autores podem estar subestimadas ou que as contribuições de rede estão superestimadas, pois os valores de spins são inferiores aos usuais.

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos do  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ,  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . Embora este trabalho tenha levantado questões que ainda se encontram em fase de interpretação, podemos estabelecer algumas conclusões e perspectivas para estudos futuros. A determinação da estrutura cristalográfica foi inicialmente feita a partir da técnica de difração de raio-X (DRX), em temperatura ambiente para todas as amostras. Constatamos que as mesmas cristalizam-se na estrutura tetragonal com o grupo espacial  $P4_2/mnm$ , ou seja, na estrutura tipo trirutilo. Os difratogramas de DRX foram refinados usando o método Rietveld, de onde os parâmetros cristalográficos puderam ser encontrados. Os parâmetros de rede demonstram que as amostras constituem soluções sólidas e obedecem à lei de Vegard em toda a faixa de substituição  $A \longleftrightarrow B$ . Os ajustes Rietveld também mostram que a distorção octaédrica dos átomos de oxigênio ao redor dos cátions  $A/B$  localizados nos vértices diferem de  $90^\circ$  em relação aos cátions centrais. A diagonal principal dessa distorção torna-se o eixo que induz a anisotropia magnética desses cátions.

Também foram realizadas às medidas de magnetização em diversas temperaturas e susceptibilidade magnética com campo de 0,1 T para o magnetômetro de SQUID e de 0,5 T para o magnetômetro de extração. Essas medidas possibilitaram a obtenção dos parâmetros teta de Weiss,  $\theta_W$ , constante de Curie,  $C$ , momento magnético efetivo,  $\mu_{eff}$  e o fator giromagnético,  $g$ . Na série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , as curvas de  $\chi(T)$ , em baixas temperaturas, apresentam um “ombro” que evolui à medida que aumenta a concentração de  $Ni$ . Esse tipo de ombro também é observado para  $x = 0,20$  na série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . A explicação para este fenômeno encontra-se em aberto.

A curva  $\chi(T)$  foi ajustada utilizando o modelo de Heisenberg para uma rede quadrada, do qual foram extraídas informações a respeito das interações de troca de primeiros e segundos vizinhos ( $J_1$  e  $J_2$ ), da constante de anisotropia magnética  $D$  e dos fatores  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ . As curvas de susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  apresentaram, em geral, máximos bastantes alargados, indicando correlações de curto alcance nesta região de temperatura, típicos de materiais de baixa dimensionalidade. Além disso, a adequação do uso do modelo de

Heisenberg mencionado acima ratifica essa característica. A forma da parte magnética do calor específico representada pela derivada  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ , é outra indicação deste comportamento de baixa dimensionalidade. Ou seja, essas curvas possuem grande assimetria, sugerindo que todos os compostos apresentam correlações de curto alcance, um dos indicadores de baixa dimensionalidade. As amostras  $x = 0,60$  e  $0,65$  da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e  $x = 0,20$  da série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  são as que apresentaram assimetrias mais acentuadas, indicando que elas possuem correlações de curto alcance mais fortes em suas séries. Outra indicação de comportamento de baixa dimensionalidade é a distância, na escala de temperatura, entre o ponto de inflexão da curva  $\chi(T)$ , geralmente associado à temperatura de Néel, e o seu ponto máximo. Dito de outro modo, quanto menor a razão  $T_N/T(\chi_{max})$ , mais acentuado é o comportamento de baixa dimensionalidade. De fato, em todas as amostras aqui estudadas, esta razão confirma a existência de correlações de curto alcance.

Um resultado interessante observado com as amostras mencionadas no parágrafo anterior, é que suas temperaturas de ordem bastante reduzidas em comparação com outras amostras. No diagrama de fase  $T_N \times x$ , observamos também a ocorrência de outros mínimos mais sutis em torno  $x = 0,30$  para a série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , e  $x = 0,98$  para a série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . Medidas de difração de nêutrons mostram que nas proximidades desses pontos há coexistência de fases magnéticas. No entanto, nem sempre a coexistência de fases magnéticas correlaciona-se com um mínimo na curva de  $T_N$ . Por exemplo, na série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , há coexistência de fases em  $x = 0,15$  sem que haja um mínimo de  $T_N$ . O mesmo ocorre na série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , para  $x = 0,57$  e  $0,58$ . Essas fases coexistentes apresentam temperaturas de Néel diferentes. Por exemplo, para  $x = 0,20$  no sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , uma das fases apresenta  $T_N \approx 3,5 K$  enquanto a outra apresenta  $T_N \approx 5 K$ . Resultados similares foram observados em outras amostras aqui estudadas, conforme detalhado no capítulo 4.

As medidas de DN mostraram que tanto para a série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  como para a série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , há quatro fases únicas, caracterizadas pelos seus vetores de propagação. Em três regiões, pares dessas fases coexistem.

Não foi possível estabelecer um comportamento sistemático dos parâmetros cristalográficos e magnéticos correlacionados com o fenômeno coexistência de fases magnéticas. Por exemplo, os valores do parâmetro  $\alpha$  nem sempre foram os mesmos durante a ocorrência do fenômeno. A questão, não abordada neste trabalho, é se há um modelo capaz de considerar todos os parâmetros e que se correlacione com a coexistência de fases magnéticas.

A estrutura magnética do composto  $CoTa_2O_6$ , regida pelos vetores de propagação  $(\pm\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , é extremamente instável frente à substituição de  $Co$  por  $Fe$ . Por exemplo, a substituição de 1% de  $Co$  por  $Fe$  provoca o surgimento de uma segunda fase, coexistente com a primeira. Aquela passa a dominar a partir de 2% de  $Fe$ . Fenômeno similar ocorre com o sistema  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . 2% de  $Ni$  faz surgir coexistência de fases magnéticas. A

segunda fase permanece única na faixa entre 3% e 42% *Ni*.

Para concluir, relacionamos as questões suscitadas pelo presente estudo:

- Quais os mecanismos responsáveis pela determinação das estruturas magnéticas nos sistemas  $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$ ?
- Qual o papel desempenhado pela estrutura eletrônica e pelo spin efetivo do metal de transição  $3d$  na determinação de sua estrutura magnética e pela variação da sua Temperatura de Néel?
- Qual a relevância da possível influência do parâmetro cristalográfico  $a$  no surgimento do fenômeno de coexistência de fases magnéticas? Por exemplo, seria interessante investigar o sistema  $A(B_xC_{1-x})_2O_6$ , onde  $A = Fe, Co$  ou  $Ni$ , e  $B, C = Ta$  ou  $Sb$ .
- Qual a verdadeira razão do aparecimento dos comportamentos atípicos nas medidas de susceptibilidade magnética em algumas amostras da série  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e do “ombro” relatado em  $x = 0,20$  na série  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ?

# Referências Bibliográficas

- [1] JONGH, L. J., MIEDEMA, A. R. Experiments on simple magnetic model systems. *Advances in Physics*, London, v. 23, n. 1, p. 1-260, Jan 1974.
- [2] KREMER, R. K., GREEDAN, J. E. Magnetic Ordering in  $CoTa_2O_6$  and  $NiTa_2O_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 73, p. 579-582, 1988.
- [3] REIMERS, J. N., GREEDAN, J. E., STAGER C. V., KREMER, R. Crystal Structure and Magnetism in  $CoSb_2O_6$  and  $CoTa_2O_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 83, p. 20-30, 1989.
- [4] FISHER, M. E. Relation between the Specific Heat and Susceptibility of an Antiferromagnet. *Philos Mag.*, 7 (82), p. 1731-1743, 1962.
- [5] EICHER, S. M., GREEDAN, J. E., LUSHINGTON, K. J.; The Magnetic Properties of  $FeTa_2O_6$ . Magnetic Structure and Low-Dimension Behavior. *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 62, n. 2, p. 220-230, 1986.
- [6] ZAWISLAK, L. I., DA CUNHA, J. B. M., VASQUEZ, A., DOS SANTOS, C. A.; Mössbauer study of the planar antiferromagnet  $FeTa_2O_6$ . *Solid State Communications*, Oxford, v. 94, n. 5, p. 345-348, May 1995.
- [7] ZAWISLAK, L. I., FRAGA, G., DA CUNHA, J. B. M., SCHMITT, D., CARRIÇO, A. S., DOS SANTOS, C. A. Magnetic behaviour of the antiferromagnet  $FeTa_2O_6$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 9, n. 10, p. 2295-2302, Mar. 1997.
- [8] EHRENBERG, H., WLTSCHKE, G., RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., VOGT, T.; Magnetics structures of the tri-rutiles  $NiTa_2O_6$  and  $NiSb_2O_6$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 184, n. 1, p. 111-115, 1999.
- [9] KINAST, E. J., ANTONIETTI, V., SCHMITT, D., ISNARD, O., CUNHA, J. B. M. da, GUSMÃO, M. A. C., SANTOS, C. A. dos; Bicriticality in  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . *Physical Review Letters*, v. 91, n. 19, Nov. 2003.
- [10] KINAST, E. J. *Competições magnéticas no sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$* . Porto Alegre: UFRGS, 2003. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

- [11] MELLO, V. D., ZAWISLAK, L. I., CUNHA, J. B. M. da, KINAST, E. J., SOARES, J. B., SANTOS, C. A. dos; Structure and magnetic properties of layered  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197, p. 846-847, 1999.
- [12] ANTONIETTI, V., KINAST, E. J., ZAWISLAK, L. I., CUNHA, J. B. M. da, SANTOS, C. A. dos; Structure refinement of mixed oxides  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . *J. Phys. Chem. Solids.* v. 62, p. 1239-1242, 2001.
- [13] NIAZI, A., PAULOSE, P. L., SAMPATHKUMARAN, E. V.; Inhomogeneous magnetismo in single crystalline  $Sr_3CuIrO_{6-\delta}$ : Implications to phase-separation concepts. *Physical Review Letters*, p. 88, 2002.
- [14] RIETVELD, H. M.; Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 22, n. 1, p. 151-152, Jan. 1967.
- [15] MURAOKA, Y., IDOGAKI, T., URYU, N.; Susceptibility analysis of two-dimensional antiferromagnet  $FeTa_2O_6$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Tokio, v. 57, n. 5, p. 1758-1761, May 1988.
- [16] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D.; *Introduction to Solid State*. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1976.
- [17] NAGAEV, E. L. A new type of magnetic phase separation in HTSC and related materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 140, p. 1277-1278, Feb. 1995.
- [18] NAGAEV, E. L. Phase-separate states in antiferromagnetic semiconductors with a polarizable lattice. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 64, n. 1, July 2001.
- [19] DAGOTTO, E.; HOTTA, T.; MOREO, A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep.*, Amsterdam, v. 344, n. 1, p. 1-153, Apr. 2001.
- [20] FREITAS, J. C. C.; VICTOR, R. A.; ORLANDO, M. T. D.; TAKEUCHI, A. Y.; OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J. Evidence for magnetic phase separation in  $La_{0,86}Sr_{0,14}Mn_{1-x}Cu_xO_{3+\delta}$  manganites from NMR and magnetic measurements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 20, n. 9, art. 095214, Mar. 2008.
- [21] ROY, S. B.; PERKINS, G. K.; CHATTOPADHYAY, M. K.; NIGAM, A. K.; SOKHEY, K. J. S.; CHADDAH, P.; CAPLIN, A. D.; COHEN, L. F. First Order Magnetic Transition in Doped  $CeFe_2$  Alloys: Phase Coexistence and Metastability. *Physical Review Letters*, v. 92, art. 147203, Apr. 2004.
- [22] SENGUPTA, K.; SAMPATHKUMARAN, E. V. An anomalous magnetic phase transition at 10 K in  $Nd_7Rh_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 18, n. 31, p. L401-L406, Jul. 2006.

- [23] LOUDON, J. C.; MARTHUR, N. D.; MIDGLEY, P. A. Charge-Ordered ferromagnetic phase in  $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ . *Nature*, London, v. 420, n. 6917, p. 797-800, Apr. 2002.
- [24] ISING, E.; *Z. Physik*, v. 31, p. 253, 1925.
- [25] WEISS, P.; *J. Phys. Radium*, Paris 6, 667, 1907.
- [26] PEIERLS, R. E.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, v. 32, p. 471, 1936.
- [27] HEISENBERG, W.; *Z. Physik* bf, v. 49, p. 619, 1928.
- [28] BLAKEMORE, J. S.; *Solid State Physics*. 2a. ed., Cambridge University Press, 1985.
- [29] ZIMAN, J. M.; *Principles of the theory of solids*. 2a. ed., Cambridge University Press, 1972.
- [30] MATTIS, D. C.; *The Theory of Magnetism I*. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [31] HUBBARD, J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 276, p. 238-257, 1963.
- [32] OLIVEIRA NETO, S. R., SOUZA, A. M. C., MACÊDO, C. A.; Magnetic behavior for the  $KFeS_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p. 521-522, 2004.
- [33] OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. *Introdução à Física do Estado Sólido*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [34] CULLITY, B. D. *Introduction to magnetic materials*. Reading: Addison-Wesley, 1972.
- [35] SAES, M., RAJU, N. P., GREEDAN, J. E.; Structure and Magnetim in  $CrTa_2O_6$ : A Trirutile Oxide Based on  $Cr^{2+}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 140, p. 7-13, 1998.
- [36] NAKUA, A., YUN, H., REIMERS J. N., GREEDAN, J. E., STAGER, C. V.; Crystal Structure, Short Range and Long Range Magnetic Ordering in  $CuSb_2O_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 91, p. 105-112, 1991.
- [37] REIMERS, J. N., GREEDAN, J. E., SUBRAMANIAN, M. A.; Crystal Structure and Magnetism in  $MnSb_2O_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 79, p. 263-276, 1989.
- [38] HEID, C., WEITZEL, H., BOURDAROT, F., CALEMCZUK, R., VOGT, T., FUESS, H.; Magnetism in  $FeNb_2O_6$  and  $NiNb_2O_6$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 8, n. 49, p. 10609-10625, Dec. 1996.

- [39] RAMOS, E., FERNANDEZ, JEREZ, A., PICO, C., RODRIGUEZ-CARVAJAL, R., SAEZ-PUCHE, R., VIEGA, M. L.; One-dimensional antiferromagnetic ordering for a novel nickel-antimony oxides. *Mater. Res. Bull.*, v. 27, p. 1041, 1992.
- [40] CHUNG, E. M. L., LEES, M. R., BALAKRISHNAN, G., HAGUE, J. P., VISSER, D., PAUL, D. M<sup>C</sup>K., McINTYRE, G. J., WILKINSON, C.; Magnetic properties of tapiolite ( $FeTa_2O_6$ ), a quasi two-dimensional (2D) antiferromagnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, p. 7837-7852, Oct. 2004.
- [41] TAKANO, M., TAKADA, T.; Magnetic Properties of  $MTa_2O_6$  ( $M = Fe, Co$  or  $Ni$ ). *Mater. Res. Bull.*, v. 5, p. 449-454, 1970.
- [42] BERNIER, J. C.; Sur les propriétés antiferromagnétiques de quelques tantalates de type trirutile. *Compt. Rendu. C*, v. 273, p. 1166-1168, Nov. 1971.
- [43] KREMER, R. K., GREEDAN, J. E., GMELIN, E., DAI, W., WHITE, M. A., EICHER, S. M., LUSHINGTON, K. J.; Specific Heat of  $MTa_2O_6$  ( $M = Co, Ni, Fe, Mg$ ) Evidence for Low Dimensional Magnetism. *Journal de Physique*, Paris, Colloque C8, Supplément v.12, p. 1495-1496, Déc. 1988.
- [44] WEITZEL, V. H.; KLEIN, S. Magnetische struktur des trirutils  $FeTa_2O_6$ . *Acta Crystallogr. A*, Kobenhavn, v. 30, n. 3, p. 380-384, May 1974.
- [45] YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; DREELE, R. B. von. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.* Copenhagen, v. 10, n. 4, p. 262-269, Aug. 1977.
- [46] KINAST, E. J. *Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaios com o Programa FullProf*. Porto Alegre: UFRGS, 2000. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [47] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *FullProf Manual*. Disponível em: <<http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>> Acesso em: 16 mai. 2008.
- [48] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*. Amsterdam, v. 192, n. 1/2, p. 55-69, Oct. 1993.
- [49] SAFF, E. B.; VARGA, R. S. *Padé and rational approximation*. New York: Academic Press, 1977.
- [50] KORN, G. A.; KORN, T. M. *Mathematical handbook for scientists and engineers*. New York: McGraw-Hill, 1968.

- [48] OLIVEIRA NETO, S. R.; KINAST, E. J.; GUSMÃO, M. A.; SANTOS, C. A. dos; ISNARD, O.; CUNHA, J. B. M. da. X-ray diffraction and magnetic susceptibility measurements for  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, p. 356210, 2007.
- [51] TOMIOKA, Y.; TOKURA, Y. Bicritical features of the metal-insulator transition in bandwidth-controlled manganites: single crystals of  $Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO_3$ . *Phys. Rev. B*, Melville, v. 66, n. 10, p. 104416, 2002.
- [52] GANIEL, U.; SHTRIKMAN, S. Crystal-field studies of  $Fe^{2+}$  by the Mössbauer effect:  $FeF_2$ . *Phys. Rev.*, New York, v. 177, n. 2, p. 503-507, 1969.
- [53] LINES, M. E. Magnetic properties of  $CoCl_2$  and  $NiCl_2$ . *Phys. Rev.*, New York, v. 131, n. 2, p. 546-555, 1963.